



**You have downloaded a document from
RE-BUS
repository of the University of Silesia in Katowice**

Title: Zróżnicowanie zawartości metali ciężkich i wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA) w igłach *Picea abies* oraz *Abies alba* w Beskidzie Śląskim i Żywieckim

Author: Jacek Borgulat

Citation style: Borgulat Jacek. (2020). Zróżnicowanie zawartości metali ciężkich i wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA) w igłach *Picea abies* oraz *Abies alba* w Beskidzie Śląskim i Żywieckim. Praca doktorska. Katowice : Uniwersytet Śląski

© Korzystanie z tego materiału jest możliwe zgodnie z właściwymi przepisami o dozwolonym użytku lub o innych wyjątkach przewidzianych w przepisach prawa, a korzystanie w szerszym zakresie wymaga uzyskania zgody uprawnionego.



UNIwersYTET ŚLĄSKI
W KATOWICACH



Biblioteka
Uniwersytetu Śląskiego



Ministerstwo Nauki
i Szkolnictwa Wyższego

UNIwersytet śląski
Wydział Nauk Przyrodniczych
Instytut Biologii, Biotechnologii i Ochrony Środowiska

Jacek Borgulat

Zróżnicowanie zawartości metali ciężkich i wielopierścieniowych
węglowodorów aromatycznych (WWA) w igłach *Picea abies*
oraz *Abies alba* w Beskidzie Śląskim i Żywieckim

Praca doktorska

Promotor
Dr hab. Aleksandra Nadgórska-Socha prof. UŚ

Katowice 2020

Pani dr hab. Aleksandrze Nadgórskiej-Sosze za promotorstwo, uwagi metodyczne i okazaną pomoc w trakcie pisania pracy

Panu dr Włodzimierzowi Łukasikowi za towarzyszenie w wyjazdach terenowych oraz pomoc w analizach GIS

żonie za nieocenioną pomoc, wsparcie i nade wszystko cierpliwość

składam serdeczne podziękowania

Pracę dedykuję mojemu zmarłemu mentorowi Panu profesorowi Tomaszowi Staszewskiemu, który rozbudził we mnie pasję naukową

Spis treści

1	Wstęp	6
2	Cele pracy	12
3	Literatura przedmiotu	14
3.1	Charakterystyka obszaru badań	14
3.1.1	Beskid Śląski	14
3.1.2	Beskid Żywiecki	14
3.2	WWA jako zanieczyszczenia środowiskowe	16
3.2.1	Właściwości fizykochemiczne WWA	16
3.2.2	Źródła WWA w środowisku	19
3.2.3	Transport WWA w środowisku oraz wpływ na organizmy	21
3.3	Metale ciężkie w środowisku	24
3.3.1	Źródła metali ciężkich w środowisku	24
3.3.2	Wpływ metali ciężkich na organizmy	26
3.4	Wykorzystanie roślin w biomonitoringu zanieczyszczeń powietrza	30
3.4.1	Biomonitoring WWA	31
3.4.2	Biomonitoring metali ciężkich	38
4	Materiał i metody	40
4.1	Charakterystyka powierzchni badawczych	40
4.2	Dane pomiarowo - obserwacyjne dla badanego obszaru	45
4.3	Pobór materiału do badań	48
4.4	Analizy fizykochemiczne	49
4.4.1	Określenie zawartości pyłów oraz wosków epikutularnych w igłach ...	49
4.4.2	Oznaczenia metali ciężkich w pyłach zdeponowanych na powierzchni igieł	49
4.4.3	Określenie zawartości metali ciężkich w igłach	49
4.4.4	Oznaczenia zawartości WWA w igłach	50
4.4.5	Zawartość metali ciężkich w glebie	50
4.5	Pomiary kątów kontaktowych	50
4.6	Pomiar stosunku masy do powierzchni igieł (LMA)	51
4.7	Metody statystyczne i obliczeniowe	51
5	Wyniki	57
5.1	Porównanie zawartości WWA i metali ciężkich w igłach w Beskidzie Śląskim i Beskidzie Żywieckim	57
5.1.1	Porównanie zawartości WWA	57
5.1.2	Porównanie zawartości metali ciężkich i arsenu w pyłach oraz pyłów na powierzchni igieł	70
5.2	Analiza przestrzenna depozycji zanieczyszczeń	76
5.2.1	Zróźnicowanie przestrzenne 15 WWA w igłach	76
5.2.2	Zróźnicowanie przestrzenne zawartości pyłów zatrzymanych przez igły	81

5.2.3	Wpływ emisji lokalnych na zróżnicowanie zawartości zanieczyszczeń zatrzymanych przez igły badanych gatunków	87
5.3	Analiza profilu oraz wskaźników WWA.....	93
5.3.1	Udział procentowy poszczególnych grup WWA	93
5.3.2	Analiza wskaźników WWA	97
5.3.3	Analizy wielowymiarowe.....	100
5.4	Porównanie wybranych gatunków pod kątem wykorzystania w biomonitoringu zanieczyszczeń w lasach górskich	110
5.4.1	Porównanie zawartości zanieczyszczeń w igłach.....	110
5.4.2	Analiza wybranych parametrów igieł.....	115
5.5	Zawartość metali ciężkich i arsenu w igłach oraz w glebie	119
5.5.1	Zawartość metali ciężkich w igłach	119
5.5.2	Zawartość metali ciężkich w glebie	121
6	Dyskusja	123
6.1	Badania biomonitoringowe WWA na obszarze Beskidu Śląskiego i Żywieckiego z wykorzystaniem igieł świerka oraz jodły.....	123
6.1.1	Zawartość WWA w igłach	123
6.1.2	Określenie potencjalnych źródeł WWA w ekosystemach leśnych Beskidów	134
6.2	Depozycja metali ciężkich oraz pyłów na powierzchni igieł	139
6.3	Porównanie depozycji zanieczyszczeń między jodłą a świerkiem.....	144
6.4	Zawartość metali ciężkich w igłach badanych gatunków	147
7	Podsumowanie i wnioski	158
8	Literatura.....	161
9	Aneks	190

Wykaz stosowanych skrótów:

Naph - naftalen
Ace - acenaften
Fluo - fluoren
Phen - fenantren
Antr - antracen
Flt - fluoranten
Pyr - piren
BaA - benzo(a)antracen
Chr - chryzen
BbF - benzo(b)fluoranten
BkF - benzo(k)fluoranten
BaP - benzo(a)piren
BghiP - benzo(ghi)perylen
DahA - dibenzo(ah)antracen
IcdP - indeno(1,2,3-cd)piren
BPDE - benzo(a)piereno-7,8-dihydrodiol-9,10-epoksyd
 γ HCH - γ -heksachlorocykloheksan
DDT - dichlorodifenylotrichloroetan
OCPs - (ang. *Organochlorine Pesticides*) pestycydy chloroorganiczne
PCBs - (ang. *Polychlorinated Biphenyls*) polichlorowane bifenyle
PM - (ang. *Particulate Matter*) cząstki stałe
SVOC - (ang. *Semi Volatile Organic Compounds*) półlotne związki organiczne
WWA - wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne
CP - (ang. *Carcinogenic Potential*) potencjał kancerogeny
LMA - (ang. *Leaf Mass per Area*) wskaźnik stosunku masy do powierzchni liści
BTD - (ang. *Building's Total Distance*) sumaryczna odległość od budynków
RTD - (ang. *Road's Total Distance*) sumaryczna odległość od dróg
TEF - (ang. *Toxic Equivalence Factor*) współczynnik
równoważności toksycznej

1 Wstęp

Ze względu na nieobecność stacji pomiarowych brakuje informacji odnośnie zanieczyszczeń powietrza docierających do lasów beskidzkich¹. Walory przyrodniczo-krajobrazowe oraz korzystna lokalizacja sprawiają, że obszar ten często jest odwiedzany przez turystów i stanowi miejsce rekreacji i aktywnego wypoczynku. Obszar Beskidów poddany był długotrwałej antropopresji ze strony otaczających okręgów przemysłowych m. in.: Górnośląskiego, Bielskiego, Karpackiego, Rybnickiego (Staszewski i wsp. 1999, Uziębło i wsp. 2012). Mimo znacznej odległości od hut i zakładów, rejon ten znajdował się w strefie oddziaływań zanieczyszczeń powietrza dalekiego zasięgu, o czym świadczyły niskie wartości pH wód opadowych oraz wysokie ładunki azotu i siarki - pierwiastków, których głównych źródłem w powietrzu było spalanie paliw kopalnych (Staszewski 2004). Wyraźną poprawę w zmniejszeniu depozycji ładunku zakwaszającego do ekosystemów leśnych w Polsce odnotowuje się od 1995 roku (Degórska 2007).

Można przypuszczać, że ze względu na swoją lokalizację - bliskość dużych aglomeracji miejskich oraz rosnącą popularność wśród turystów, obszar Beskidów w dalszym ciągu poddawany jest emisjom antropogenicznym. Jednak, prawdopodobnie profil zanieczyszczeń deponowanych do ekosystemów leśnych ma inny charakter niż w okresie intensywnej eksploatacji i przemysłowego użytkowania węgla, jaki miał miejsce w pobliskich okręgach przemysłowych.

Na ilość deponowanych zanieczyszczeń w lasach Beskidu Śląskiego i Żywieckiego przypuszczalnie mają wpływ emisje z miejscowości o charakterze turystycznym, takich jak: Szczyrk, Wisła, Ustron, czy Istebna oraz emisje komunikacyjne spowodowane znacznym ruchem samochodowym w tym rejonie.

Należy również mieć na uwadze, że w wielu śląskich miastach zawartość zanieczyszczeń w powietrzu, takich jak: pyły zawieszone, czy benzo(a)piren, wielokrotnie przekraczały dopuszczalne normy. Przykładowo, w 2017 roku w aglomeracji rybnicko-jastrzębskiej średnioroczna zawartość benzo(a)pirenu w powietrzu była przekroczona 16-krotnie a w Bielsku-Białej 7-krotnie. W tym samym

¹ Najbliższe stacje pomiarowe Głównego Inspektoratu Ochrony Środowiska znajdują się w Bielsku Białej (3 stacje) oraz w Żywcu i Ustroniu. Stan na 2020 rok.

roku przez 25 dni w okresie grzewczym stężenia dobowe pyłu zawieszonego PM₁₀ były równe lub wyższe od poziomu informowania (200 ng·m⁻³) a przekroczenia dobowych wartości dopuszczalnych dla pyłu zawieszonego PM₁₀ w powietrzu wystąpiły w 23 z 24 stanowisk pomiarowych w województwie śląskim, w tym w Żywcu i w Bielsku-Białej (Wojewódzki Inspektorat Ochrony Środowiska w Katowicach 2018). W skład zanieczyszczeń pyłowych wchodzi również, obok benzo(a)pirenu, inne związki z grupy wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA), polichlorowane bifenyle (PCB), metale ciężkie w tym: nikiel, kadm, ołów, chrom, rtęć, glin, żelazo i tytan oraz inne toksyczne substancje i potencjalne czynniki rakotwórcze (Rogała i wsp. 2015, Nadgórska-Socha i wsp. 2017). Nie można zatem wykluczyć, że część tych zanieczyszczeń wraz z masami powietrza dociera do ekosystemów leśnych Beskidów z przyległych regionów zurbanizowanych, takich jak: Żywiec, czy Bielsko-Biała oraz bardziej odległych regionów Górnego Śląska.

W badaniach Kłosa i wsp. (2015, 2018) przeprowadzonych przy udziale mchów stwierdzono, że w dalszym ciągu depozycja metali ciężkich w lasach Beskidu Śląskiego i Żywieckiego jest większa niż w Karkonoszach, czy lasach znajdujących się na północnym-wschodzie Polski na co, jak stwierdzili autorzy, prawdopodobnie miały wpływ emisje lokalne.

W pracy Steindor i wsp. (2012) zawartość miedzi oraz cynku w korze świerków oraz w glebie była wyższa w Beskidzie Śląskim w stosunku do Beskidu Żywieckiego, co może wskazywać na różnice w obciążeniu ekosystemów leśnych na wymienionych obszarach. Na potencjalne różnice w depozycji metali ciężkich w lasach między Beskidem Śląskim a Żywieckim może mieć wpływ wiele czynników. Wraz z zachodzącym rozwojem gospodarczym i bogaceniem się społeczeństwa pojawiła się nowa przyczyna antropopresji wobec środowiska przyrodniczego w Beskidach jaką jest dynamiczny rozwój ruchu turystycznego, co wiąże się z rozbudową infrastruktury noclegowej oraz wzrostem natężenia ruchu drogowego (Myga-Piątek i Janikowski 2009). Kistowski i Kowalczyk (2013) analizując rozwój turystyki w wybranych parkach krajobrazowych Polski, stwierdzili, że potencjalna presja turystyczna na obszarze Parku Krajobrazowego Beskidu Śląskiego związana była głównie z ilością i zagęszczeniem miejsc noclegowych. W badaniach Zawilińskiej (2007), gdzie porównywano między innymi ilość miejsc noclegowych w Żywieckim Parku Krajobrazowym i Parku Krajobrazowym Beskidu Śląskiego, stwierdzono, że ich liczba i zagęszczenie jest

na podobnym poziomie. Porównując jednak ilość miejsc noclegowych w gminach związanych administracyjnie z wymienionymi parkami, stwierdzono, że ich ilość oraz zagęszczenie są ponad dwukrotnie większe na obszarze graniczącym z Parkiem Krajobrazowym Beskidu Śląskiego. Można się spodziewać, że konsekwencją tej różnicy jest większa depozycja zanieczyszczeń w lasach w Beskidzie Śląskim w stosunku do Beskidu Żywieckiego, których źródłem jest emisja z gospodarstw domowych. Należy mieć na uwadze, że za przeważającą część emisji WWA w Polsce odpowiedzialne są procesy spalania poza przemysłem (83,7%), przy czym za główną część tej emisji odpowiada emisja z palenisk domowych. W przypadku metali ciężkich emisje z przydomowych pieców grzewczych również stanowią istotne ich źródło w środowisku atmosferycznym (KOBiZE 2019).

Biorąc pod uwagę rozbudowę infrastruktury turystycznej w Beskidzie Śląskim i idący za tym wzrost natężenia ruchu samochodowego prawdopodobny jest również wzrost udziału emisji WWA (zwłaszcza 2- i 3-pierścieniowych) związanej z transportem (Kumari i wsp. 2011). Warto podkreślić, że emisja lekkich – 2- i 3-pierścieniowych WWA, które występują głównie w formie gazowej nie jest inwentaryzowana (ich stężenie nie jest monitorowane na stacjach GIOŚ), a związki te mogą stanowić istotną część WWA w środowisku atmosferycznym. W przypadku 2-pierścieniowego naftalenu jego zawartość w powietrzu może wynosić nawet 85% całkowitej zawartości WWA w powietrzu (Kumari i wsp. 2011). Ruch samochodowy może być również istotnym źródłem emisji metali ciężkich w tym: Cu, Ni, Zn i Pb, przy czym ich emisja związana jest ze zużywaniem m. in. opon oraz klocków hamulcowych (Adamiec i wsp. 2016).

Benzo(a)piren uznawany jest w analizach środowiskowych za marker całkowitej zawartości wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA). WWA nie występują w środowisku w postaci pojedynczych związków lecz tworzą mieszaniny wieloskładnikowe. Skład ilościowy i jakościowy tych mieszanin zależy od rodzaju materiału spalanego oraz warunków, w jakich zachodzi proces spalania (Ribeiro i wsp. 2012, Wen i wsp. 2016). W wyniku wykazanej ostrej toksyczności dla ludzi już przy niskim stężeniu oraz ze względu na właściwości genotoksyczne (Trapido 1999), mutagenne i kancerogenne (Maliszewska-Kordybach 2008) WWA zostały wpisane przez Amerykańską Agencję Ochrony Środowiska (USEPA) i Unię Europejską na listę zanieczyszczeń priorytetowych (Kubiak 2013). Związki te cechują się ponadto długimi okresami półtrwania w środowisku a po dostaniu się do organizmu człowieka

wykazują zdolność do akumulacji w tkance tłuszczowej. Zwierzęta pobierają WWA wraz z pokarmem roślinnym oraz drogami oddechowymi. Wykazano również negatywny wpływ niektórych związków z grupy WWA, w tym naftalenu i fenantrenu, na aparat fotosyntetyczny roślin (Kreslavski i wsp. 2017).

Uważa się, że jeśli materiał roślinny (organy asymilacyjne) zawiera WWA, to w przeważającej mierze jest to wynikiem depozycji atmosferycznej (Jones i wsp. 1989, Jones i wsp. 1992, Li i wsp. 2017). Ilość zatrzymanych WWA przez organy asymilacyjne roślin zwykle jest dodatnio skorelowana z ich zawartością w powietrzu (Kipopoulou i wsp. 1999, Collins i wsp. 2006). Zagadnieniu biomonitoringu WWA z udziałem roślin, ze szczególnym uwzględnieniem drzew iglastych, poświęcono osobny rozdział w niniejszej pracy (3.4.1, str. 31). W licznych pracach wykazano, że analizując profil WWA w próbach środowiskowych, w tym w liściach roślin, możliwe jest określenie przypuszczalnych źródeł emisji tych związków do środowiska (Yang i wsp. 1991, Howsam i wsp. 2000, Yang i wsp. 2002, Yunker i wsp. 2002, Howe i wsp. 2004, Orecchio 2007, Tobiszewski i Namieśnik 2012, Mętrak i wsp. 2016, Borgulat i Staszewski 2018).

Zanieczyszczenia, takie jak metale ciężkie stanowią szczególne zagrożenie dla zdrowia człowieka, ponieważ skutki ich działania mogą się ujawnić nawet się po wielu latach. Pierwiastki te nie podlegają degradacji biologicznej i mogą wykazywać działanie kancerogenne (Carver i Gallicchio 2017).

Metale ciężkie są głównie definiowane jako metale i półmetale o gęstości właściwej większej niż $4,5$ lub $5 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ i toksyczności nawet przy niskim stężeniu. Do metali ciężkich stanowiących zagrożenie dla środowiska biotycznego i abiotycznego zaliczyć należy: ołów (Pb), cynk (Zn), miedź (Cu), arsen (As), kadm (Cd), chrom (Cr), nikiel (Ni) i rtęć (Hg) (Kabata-Pendias 2011, Oyuela Leguizamo i wsp. 2017, Shahid i wsp. 2017). Z chemicznego punktu widzenia metale ciężkie to metale przejściowe z masą atomową większą niż $0,002 \text{ kg}$ i ciężarze właściwym większym niż $5 \text{ N} \cdot \text{m}^{-3}$. Biologicznie „ciężki” odnosi się do metali, w niektórych przypadkach metaloidów (półmetali, takie jak arsen, przez niektórych badaczy wyłączanych z grupy „ciężkich”), które nawet w niskich stężeniach mogą być toksyczne dla roślin i zwierząt (Rascio i Navari 2011, Oyuela Leguizamo i wsp. 2017, Sayo i wsp. 2020). W śladowych stężeniach niektóre z nich takie jak: miedź i cynk, są niezbędnymi pierwiastkami, które odgrywają ważną rolę w metabolizmie organizmów, chociaż mogą być toksyczne w wysokich stężeniach. Inne metale ciężkie, takie jak Cd, Hg i Pb nie mają znanej istotnej roli w żywych organizmach

i są toksyczne nawet przy śladowych stężeniach i po przekroczeniu określonych wartości, mogą oddziaływać negatywnie na procesy fizjologiczne, w tym na fotosyntezę (Rai i wsp. 2016). W literaturze często zamiennie do metali ciężkich, stosuje się określenie metale śladowe i/lub pierwiastki śladowe (Fargašová 1998, Helios-Rybicka i wsp. 2005, Sarkar 2018, Pająk i wsp. 2018, Skrynetska i wsp. 2019). Na potrzeby niniejszej pracy As chociaż jest półmetalem włączono do grupy metali ciężkich.

Odrębnym zagadnieniem jest depozycja atmosferyczna metali ciężkich wraz z zanieczyszczeniami pyłowymi na powierzchni tkanek roślinnych. W przypadku drzew iglastych zanieczyszczenia pyłowe mogą być odkładane w woskach epikutylarnych igieł (Staszewski 2004) i w związku z tym są wykorzystywane w badaniach biomonitoringowych. Badania tego typu realizowali między innymi: Rautio i wsp. (1998), Ceburnis i Steinnes (2000), Aboal i wsp. (2004), Staszewski i wsp. (2008) oraz Gandois i Probst (2012). Niektórzy badacze zwracają jednak uwagę, że część pierwiastków metalicznych zawartych w woskach na powierzchni igieł może nie pochodzić z emisji o charakterze antropogenicznym lecz ich źródłem może być pylenie z wierzchniej warstwy gleby (Wytenbach i wsp. 1985, Staszewski 2004).

Powierzchnia igieł, jako miejsce pierwszego kontaktu organów asymilacyjnych z otoczeniem, dzięki wykorzystaniu jej parametrów fizyko-chemicznych, może służyć do oceny wielkości depozycji i charakterystyki zanieczyszczeń powietrza docierających do danej lokalizacji (w tym ujęciu pełni funkcję receptora pasywnego zanieczyszczeń) (Staszewski 2004).

W niniejszej rozprawie określano aktualną depozycję wybranych zanieczyszczeń powietrza (WWA i metali ciężkich) w ekosystemach leśnych Beskidu Śląskiego i Beskidu Żywieckiego przy wykorzystaniu igieł świerka (*Picea abies* (L.) H. Karst) oraz jodły (*Abies alba* Mill.) jako receptorów pasywnych. W przypadku świerka o wyborze tego gatunku do celów biomonitoringowych zdecydował fakt, że jest gatunkiem dominującym w lasach beskidzkich. Drugim gatunkiem jaki wybrano w celach porównawczych była jodła pospolita – obok świerka najliczniej występujący gatunek iglasty w Beskidach.

Doniesienia naukowe wskazują, że analiza profilu WWA umożliwia określenie przypuszczalnych źródeł emisji tych związków do środowiska (Yunker i wsp. 2002, Howe i wsp. 2004, Orecchio 2007, Tobiszewski i Namieśnik 2012, Mętrak i wsp. 2016). Wobec powyższego, przedmiotem rozważań w niniejszej rozprawie była również próba

określenia potencjalnych źródeł emisji WWA, które docierają do lasów beskidzkich.

Mając na uwadze, że obszar Beskidu Śląskiego i Żywieckiego przez wiele lat poddawany był oddziaływaniom przemysłowym, można przypuszczać, że nadal widoczne są efekty wspomnianych emisji w postaci podwyższonych wartości fizjologicznych analizowanych pierwiastków w aparacie asymilacyjnym badanych gatunków. Wobec powyższego w niniejszych badaniach porównywano zawartości metali ciężkich w igłach badanych gatunków oraz określano czy zawartość tych pierwiastków może mieć wpływ na ich kondycję zdrowotną. Zagadnienie to jest o tyle istotne, że w rejonie Beskidu Śląskiego i Żywieckiego ma miejsce przebudowa drzewostanów, gdzie w miejsce osłabionych i wymierających świerczyn wprowadzane są lasy mieszane ze znacznym udziałem jodły oraz buka. Jodła pospolita to gatunek wyjątkowo wartościowy w pełnieniu różnorodnych funkcji ochronnych w lasach górskich: stabilizuje glebę, ma wysoki wskaźnik intercepcji - dobrze retencjonuje wodę oraz, w porównaniu do świerka, jest bardziej oporna na wiatrołomy i kornika drukarza, co w znaczący sposób podnosi odporność i zdolności regeneracyjne lasów z jej udziałem (Brang 2001, Zawada 2001, Senn i Suter 2003). W innych badaniach udowodniono, że zawartość metali ciężkich w igłach świerczyn beskidzkich jest niewielka a wartości uznawane za toksyczne nie są na ogół przekroczone (Zwoliński 2003, Kandziora i wsp. 2009). Brak jest natomiast opracowań, w których porównuje się zawartość metali ciężkich u jodły i świerka rosnących na tych samych stanowiskach w lasach beskidzkich.

2 Cele pracy

Celem pracy było określenie depozycji zanieczyszczeń atmosferycznych poprzez badania biomonitoringowe z wykorzystaniem igieł jodły pospolitej (*Abies alba* Mill.) i świerka pospolitego (*Picea abies* (L.) H. Karst.). W pracy postawiono następujące tezy:

- 1) Występują różnice w składzie zanieczyszczeń powietrza - WWA oraz metali ciężkich - zatrzymywanych przez igły 6- i 12-miesięczne u jodły pospolitej i świerka pospolitego rosnących w lasach Beskidu Śląskiego i Beskidu Żywieckiego.
- 2) Jedną z przyczyn zróżnicowania zawartości wybranych zanieczyszczeń atmosferycznych (WWA i metali ciężkich) zatrzymywanych przez igły jodły pospolitej i świerka pospolitego w lasach beskidzkich są emisje pochodzące ze źródeł lokalnych.

Przyjęto następujące cele szczegółowe pracy:

- oszacowanie aktualnej depozycji WWA oraz metali ciężkich (Zn, Cu, Pb, Ni, Cd, As) w lasach Beskidu Śląskiego i Żywieckiego przy wykorzystaniu igieł świerka pospolitego oraz jodły pospolitej jako receptorów pasywnych,
- określenie potencjalnych źródeł emisji WWA docierających do lasów beskidzkich przy wykorzystaniu analizy stosunków WWA zatrzymanych przez igły jodły i świerka oraz analiz profilu WWA z wykorzystaniem wybranych metod wielowymiarowych,
- porównanie zawartości wybranych zanieczyszczeń powietrza (15 WWA, Zn, Cu, Pb, Ni, Cd i As) zatrzymanych przez igły jodły z igłami świerka pod kątem potencjalnego wykorzystania wybranych gatunków w biomonitoringu zanieczyszczeń powietrza w lasach górskich,
- porównanie zawartości metali ciężkich (Zn, Cu, Pb, Ni, Cd i As) w igłach świerka pospolitego i jodły pospolitej z danymi literaturowymi w celu oceny ryzyka środowiskowego.

Badania dotyczące wpływu metali ciężkich na kondycję zdrowotną drzewostanów realizowane były w ramach projektu: „Określenie warunków siedliskowych i witalności jodły pospolitej (*Abies alba*) ze wskazaniem właściwych terenów do jej hodowli w Beskidzie Śląskim i Żywieckim” finansowanego ze środków Wojewódzkiego Funduszu Ochrony Środowiska i Gospodarki Wodnej w Katowicach na zlecenie Regionalnej Dyrekcji Lasów Państwowych w Katowicach.

3 Literatura przedmiotu

3.1 Charakterystyka obszaru badań

3.1.1 Beskid Śląski

Badania w Beskidzie Śląskim realizowane były na obszarze Parku Krajobrazowego Beskidu Śląskiego. Park ten położony jest na terenie dwóch pasm górskich: Czantorii oraz Baraniej Góry. Najwyższy szczyt- Skrzyczne znajduje się na wysokości 1257 m n.p.m. Park, zajmujący cały obszar Beskidu Śląskiego, rozpościera się na 386,20 km² (z otuliną na 609,05 km²). Pierwotnie niemal całe pasmo Beskidu Śląskiego pokrywały obszary leśne. Obecnie tereny zurbanizowane i uprawy polowe docierają do piętra pogórza (500 m n.p.m.), jedynie fragmentarycznie występują tam łągi i grądy. Choć w piętrze regla dolnego (500-1000 m n.p.m.) powinny występować buczyny z domieszką świerka, jodły i jaworu, obecnie na siedliskach tych dominują monokultury świerkowe wtórnego pochodzenia. W szczytowych partiach (pow. 1000 m n.p.m.), w piętrze regla górnego, dominuje wysokogórski bór świerkowy. Na terenie Nadleśnictw Ustroń i Wisła występuje, charakteryzujący się najlepszymi w Europie parametrami wzrostowymi i odpornościowymi, świerk istebniański (Zespół Parków Krajobrazowych Województwa Śląskiego, Park Krajobrazowy Beskidu Śląskiego 2017). 1% ogólnej powierzchni parku zajmują rezerваты przyrody: „Barania Góra”, „Czantoria”, „Dolina Łańskiego Potoku”, „Wisła”, „Stok Szyndzielni”, „Zadni Gaj” oraz „Kuźnie” – jedyny rezerwat przyrody nieożywionej (Bartocha i wsp. 2008). Gleby Beskidu Śląskiego należą do różnorodnych ze względu na duże zróżnicowanie utworów geologicznych na tym terenie. Pod względem żyzności gleby te są na ogół dość słabe, nieco bogatsze i zasobniejsze występują jedynie na niewielkich podgórskich obszarach Brennej i Ustronia. Występują najczęściej w postaci rankerów brunatnych, gleb brunatnych kwaśnych, gleb brunatnych właściwych wylugowanych oraz gleb inicjalnych (Wilczek 2006).

3.1.2 Beskid Żywiecki

Badania w Beskidzie Żywieckim prowadzone były na terenie Żywieckiego Parku Krajobrazowego. Powierzchnia parku wynosi 358,7 km² i obejmuje swoim zasięgiem dwa pasma górskie: Grupę Wielkiej Raczy i Masyw Pilska. Beskid Żywiecki cechuje się dużym zróżnicowaniem wysokościowym na skutek czego występują w nim cztery piętra roślinności. Piętro pogórza, sięgające do wys. 600 m n.p.m., zagospodarowane jest

obecnie pod uprawę i zabudowę. O dawnym występowaniu na tym terenie lasów liściastych świadczą pojedyncze okazy starszych drzew oraz charakterystyczne dla grądów gatunki runa. W sąsiedztwie rzek i potoków fragmentarycznie występuje olszyna karpacka, zmieniona w chwili obecnej antropogenicznie. Piętro dolnoreglowe (600 do 1150 m n.p.m.) dawniej porośnięte było buczyną karpacką z dużym udziałem jodły, domieszką świerka i jawora. W XIX wieku buk został licznie zastąpiony drzewostanem świerkowym. Na terenie parku zaobserwować można także rzadkie zbiorowiska leśne tj. dolnoreglowy bór jodłowy, jaworzynę ziołoroślową i karpacką. Piętro górnoreglowe, porośnięte przez świerczynę zachodniokarpacką, cechuje się najbardziej naturalnym charakterem. Na terenie Beskidu Żywieckiego występuje także piętro kosodrzewiny (Zespół Parków Krajobrazowych Województwa Śląskiego, Żywiecki Park Krajobrazowy 2017). Najcenniejsze walory krajobrazowe objęte są ochroną prawną w postaci rezerwatów przyrody: rezerwat „Lipowska”, „Oszast”, „Pilsko”, „Pod Rysianka”, „Śrubita”, „Gawroniec”, „Romanka”, „Muńcoł”, „Butorza” i „Dziobaki” (Zalewska-Gałosz i Krause 2011).

3.2 WWA jako zanieczyszczenia środowiskowe

3.2.1 Właściwości fizykochemiczne WWA

WWA stanowią grupę kilkuset węglowodorów, które zawierają co najmniej dwa skondensowane pierścienie aromatyczne w cząsteczce. Wszystkie nienasycone WWA są ciałami stałymi w temperaturze pokojowej, cechują się wysokimi temperaturami topnienia i wrzenia, stosunkowo niskimi prężnościami par oraz słabą rozpuszczalnością w wodzie. Rozpuszczalność ta maleje wraz ze wzrostem masy cząsteczkowej (Balmer i wsp. 2019).

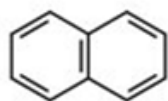
WWA mogą występować w powietrzu atmosferycznym w postaci gazowej lub związanej z pyłami. Można w uproszczeniu powiedzieć, że wraz ze wzrostem masy cząsteczkowej poszczególnych WWA maleje ich udział w fazie gazowej w powietrzu. WWA posiadające od 2 do 3 pierścieni w cząsteczce występują głównie w fazie gazowej natomiast 5- i 6-pierścieniowe przeważają w fazie cząstek stałych (Cao i wsp. 2018). Przykładowo, w badaniach Ma i wsp. (2011) stosunek zawartości poszczególnych WWA występujących w postaci związanej z pyłami do ich całkowitej zawartości w powietrzu (gaz + faza cząstek stałych) wynosił od 3% dla acenaftyleny do 99% dla benzo-[g,h,i]-peryleny. Udowodniono, że w przypadku kiedy WWA występują w środowisku atmosferycznym w postaci związanej z pyłami ulegają wolniejszemu rozkładowi niż w sytuacji, gdy występują one w formie gazowej (Lammel i wsp. 2009).

Okresy półtrwania WWA w środowisku zależą od jego parametrów fizykochemicznych. Przykładowo uważa się, że okresy półtrwania w powietrzu 3-, 4- i 5-pierścieniowych WWA wynoszą od kilku godzin do kilku dni, natomiast trwałość tych związków w środowisku glebowym może wynosić nawet dziesięciolecia (Keyte i wsp. 2013).

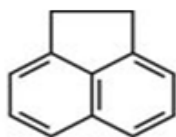
W latach 70-tych, między innymi ze względu na swoją toksyczność, 16 związków z grupy WWA zostało uznanych przez Agencję Ochrony Środowiska Stanów Zjednoczonych (USEPA) za zanieczyszczenia priorytetowe. Od tego czasu wybrane WWA stały się przedmiotem badań monitoringowych na całym świecie. W niniejszej pracy, w których wykorzystano igły w celach biomonitoringu WWA, skoncentrowano się na badaniach 15 spośród 16 wyselekcjonowanych przez EPA związków (zawartość acenaftyleny w igłach nie była oznaczana ze względu na brak danych porównawczych). W tabeli 1 i 2 przedstawiono wybrane właściwości fizykochemiczne oraz wzory strukturalne oznaczanych WWA.

Tabela 1

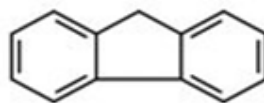
Wzory strukturalne 15 WWA wybranych do badań.



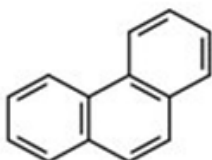
Naftalen
(C₁₀H₈)



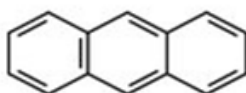
Acenaften
(C₁₂H₁₀)



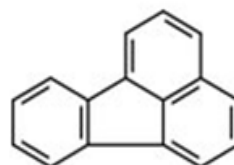
Fluoren
(C₁₃H₁₀)



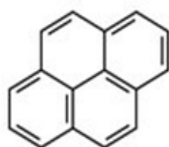
Fenentren
(C₁₄H₁₀)



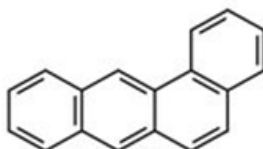
Antracen
(C₁₄H₁₀)



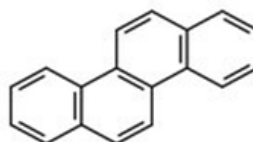
Fluoranten
(C₁₆H₁₀)



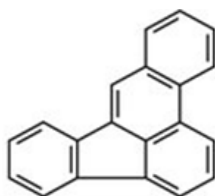
Piren
(C₁₆H₁₀)



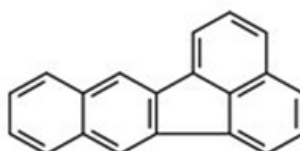
Benzo(a)antracen
(C₁₈H₁₂)



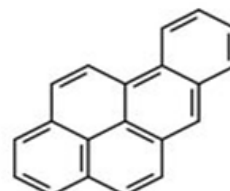
Chryzen
(C₁₈H₁₂)



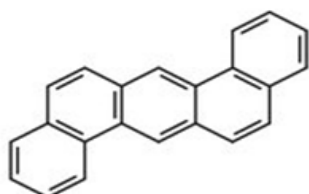
Benzo(b)fluoranten
(C₂₀H₁₂)



Benzo(k)fluoranten
(C₂₀H₁₂)



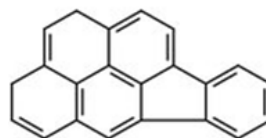
Benzo(a)piren
(C₂₀H₁₂)



Dibenzo(ah)antracen
(C₂₂H₁₄)



Benzo(ghi)perylene
(C₂₂H₁₂)



Indeno(1,2,3cd)piren
(C₂₂H₁₂)

Tabela 2

Wybrane właściwości fizykochemiczne 15 WWA wybranych do badań.

Nazwa związku	Skrót	Liczba pierścieni ^a	Masa molowa (g·mol ⁻¹) ^a	Rozp. w H ₂ O w 25°C (mg·dm ⁻³) ^a	Log K _{ow} ^a	Prężność par w 25°C (Pa) ^a	Temperatura wrzenia [°C] ^b
Naftalen	Naph	2	128	$3,2 \cdot 10^1$	3,29	$1,1 \cdot 10^1$	218
Acenaften	Ace	3	154	$3,4 \cdot 10^0$	3,98	$2,1 \cdot 10^{-1}$	279
Fluoren	Fluo	3	166	$1,7 \cdot 10^0$	4,18	$8,6 \cdot 10^{-2}$	295
Fenantren	Phen	3	178	$1,0 \cdot 10^0$	4,45	$1,3 \cdot 10^{-1}$	340
Antracen	Ant	3	178	$4,5 \cdot 10^{-2}$	4,45	$2,3 \cdot 10^{-3}$	340
Fluoranten	Flt	4	202	$2,1 \cdot 10^{-1}$	4,90	$6,7 \cdot 10^{-4}$	384
Piren	Pyr	4	202	$1,3 \cdot 10^{-1}$	4,90	$3,3 \cdot 10^{-4}$	404
Benzo(a)antracen	BaA	4	228	$5,7 \cdot 10^{-3}$	5,61	$2,9 \cdot 10^{-6}$ (20°C)	438
Chryzen	Chry	4	228	$1,8 \cdot 10^{-3}$	5,61	$8,4 \cdot 10^{-7}$	448
Benzo(b)fluoranten	BbF	5	252	$1,4 \cdot 10^{-2}$	6,06	$6,7 \cdot 10^{-5}$ (20°C)	443
Benzo(k)fluoranten	BkF	5	252	$4,3 \cdot 10^{-3}$	6,06	$6,7 \cdot 10^{-5}$ (20°C)	480
Benzo(a)piren	BaP	5	252	$3,8 \cdot 10^{-3}$	6,06	$7,5 \cdot 10^{-7}$	496
Dibenzo(ah)antracen	DahA	5	278	$5,0 \cdot 10^{-4}$	6,84	$1,3 \cdot 10^{-8}$ (20°C)	524
Benzo(ghi)perylen	BghiP	6	276	$2,6 \cdot 10^{-4}$	6,50	$1,4 \cdot 10^{-8}$	>500
Indeno(1,2,3cd)piren	IcdP	6	276	$5,3 \cdot 10^{-4}$	6,50	$1,3 \cdot 10^{-8}$	536

^aLee i wsp. 2010^bAchten i Andersson 2015

3.2.2 Źródła WWA w środowisku

Wyróżnia się trzy typy procesów, w wyniku których powstają związki z grupy WWA: pirogeniczne, petrogenne i biologiczne.

Jednym z procesów, w wyniku którego mogą powstawać związki z grupy WWA jest piroliza, czyli rozkład związku chemicznego pod wpływem podwyższonej temperatury bez obecności tlenu lub innego czynnika utleniającego. Temperatury, w których przeważnie zachodzą procesy pirogeniczne, wynoszą od około 350°C do ponad 1200°C. Wśród procesów pirolitycznych inicjowanych przez człowieka, będących źródłem znacznej emisji WWA do środowiska, wyróżnia się: suchą destylację węgla do koksu lub smoły węglowej oraz kraking termiczny ciężkich frakcji ropy naftowej do lżejszych węglowodorów. W wyżej wymienionych procesach piroliza jest zjawiskiem pożądanym a jej celem jest otrzymanie określonego produktu (Abdel-Shafy i Mansour 2016). Spore ilości WWA zostają również wyemitowane do środowiska na skutek niedoskonałości urządzeń, w których zachodzi proces spalania, a proces pirolizy jest niekorzystny z punktu widzenia ich sprawności. Zaliczyć do nich można m. in. silniki, w których zachodzi niepełne spalanie paliw (benzyny, oleju napędowego, czy ropy naftowej) oraz instalacje grzewcze, w których dochodzi do niepełnego spalania olejów opałowych, drewna oraz węgla (Abdel-Shafy i Mansour 2016).

Związki z grupy WWA występujące w ropie naftowej były formowane w warunkach beztlenowych w niskich temperaturach rzędu 100-300°C a proces ten przebiegał przez miliony lat. WWA powstałe w wyniku tych procesów określane są jako „petrogeniczne WWA” (Bartkowski i wsp. 2016). Substancje te są obecne w środowisku na skutek działalności człowieka związanej z: transportem, przechowywaniem i używaniem produktów ropopochodnych oraz ropy naftowej. Główne emisje petrogennych WWA związane są z wyciekami ropy naftowej do oceanów oraz wycieków z nadziemnych i podziemnych zbiorników z ropą naftową lub substancjami ropopochodnymi (Abdel-Shafy i Mansour 2016).

WWA mogą powstawać również w procesach biologicznych (Thiele i Brümmer 2002, Gabov i wsp. 2008), jednak największa emisja WWA do środowiska związana jest z procesami niepełnego spalania (pirolizy) materii organicznej zarówno w procesach naturalnych (pożary), jak i związanych z działalnością człowieka (Abdel-Shafy i Mansour 2016).

Warto podkreślić, że WWA zawsze tworzą mieszaniny wieloskładnikowe. Skład ilościowy i jakościowy tych mieszanin zależy od rodzaju materiału spalane oraz warunków, w jakich zachodzi proces spalania (Ribeiro i wsp. 2012, Wen i wsp. 2016).

Antropogeniczna emisja WWA w Polsce, szacowana na podstawie oceny emisji czterech wskaźnikowych WWA - BaP, BbF, BkF oraz IP, należy do jednych z najwyższych w Europie. W 2016 roku Polska znalazła się na czwartym miejscu w Unii Europejskiej (po Portugalii, Hiszpanii i Niemczech) pod względem ilości emitowanych WWA do atmosfery (European Environment Agency 2018).

W tabeli 3 przedstawiono szacowaną roczną emisję WWA w Polsce w 2017 roku z uwzględnieniem źródeł emisji (KOBiZE 2019). Za przeważającą część emisji WWA w Polsce odpowiedzialne są procesy spalania poza przemysłem (83,7%), przy czym za główną część tej emisji odpowiada emisja z gospodarstw domowych. Około 10% szacowanej krajowej emisji WWA pochodzi z procesów produkcyjnych - głównie z produkcji koksu (KOBiZE 2019). Warto podkreślić, że zarówno w prawie krajowym, jak i w przepisach unijnych nie ma dokumentów określających limity emisji WWA. Dyrektywa 2001/81/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 23 października 2001 r. w sprawie krajowych poziomów emisji dla niektórych rodzajów zanieczyszczenia powietrza (Dz.U. L 309 z 27.11.2001, s. 22) nie zawiera krajowych limitów emisji WWA. Zapisy Dyrektywy Parlamentu Europejskiego i Rady 2010/75/UE z dnia 24 listopada 2010 r. w sprawie emisji przemysłowych (zintegrowane zapobieganie zanieczyszczeniom i ich kontrola) również nie dotyczą emisji WWA (KOBiZE 2019).

Spośród WWA jedynym związkiem, dla którego w prawie krajowym i unijnym określono stężenie dopuszczalne jest benzo(a)piren, którego docelowa średnioroczna dopuszczalna zawartość w powietrzu atmosferycznym powinna wynosić $1 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$ (stężenie docelowe uznaje się za przekroczone, jeżeli stężenie średnie roczne B(a)P jest równe lub wyższe od $1,5 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$). Wyniki pomiarów stężeń z 2016 r. opublikowane przez Europejską Agencję Środowiska wskazują, że stężenia B(a)P w Polsce są dużo wyższe niż w większości innych krajów europejskich (European Environment Agency 2018). W 2017 roku poziom docelowy B(a)P był przekroczony w 125 ze 134 stanowisk w kraju a średnioroczne stężenie benzo(a)pirenu dla wszystkich stanowisk pięciokrotnie przekraczało wartości dopuszczalne i wynosiło $5,1 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$ (Główny Inspektorat Ochrony Środowiska, Inspekcja Ochrony Środowiska 2018).

Tabela 3

Emisja WWA w Polsce w 2017 roku z uwzględnieniem źródeł według klasyfikacji SNAP (KOBiZE 2019).

Kategorie źródeł emisji		Emisja WWA (2017 r.)	
		[Mg]	[%]
1	Procesy spalania w sektorze produkcji i transformacji energii	0,14	(0,09)
2	Procesy spalania poza przemysłem	126,87	(83,70)
3	Procesy spalania w przemyśle	0,83	(0,55)
4	Procesy produkcyjne	14,60	(9,63)
5	Wydobycie i dystrybucja paliw kopalnych	bd	
6	Zastosowanie rozpuszczalników i innych produktów	0,01	(0,01)
7	Transport drogowy	1,43	(0,94)
8	Inne pojazdy i urządzenia	0,61	(0,40)
9	Zagospodarowanie odpadów	3,87	(2,55)
10	Rolnictwo	3,21	(2,12)
11	Inne źródła emisji i pochłaniania zanieczyszczeń	bd	(0,09)
Ogółem		151,58	

3.2.3 Transport WWA w środowisku oraz wpływ na organizmy

Zanieczyszczenia takie jak WWA mogą przemieszczać się na dalekie odległości wynoszące tysiące kilometrów od źródeł emisji. Balmer i wsp. (2019) w swoich badaniach stwierdzili, że masy powietrza docierające do kanadyjskiej i norweskiej Arktyki, niosące ze sobą istotne ilości WWA, prawdopodobnie pochodzą z półkuli północnej - głównie z zachodniej Rosji, północnej Europy i Ameryki Północnej. Również w powierzchniowej warstwie oceanu arktycznego wykryto wysokie stężenie WWA (Lohmann i wsp. 2009).

Udowodniono, że mechanizm rozprzestrzeniania się półlotnych związków organicznych (SVOC), do których zaliczane są wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne, w środowisku często nie polega na prostym „przemieszczeniu się” od emitera do konkretnego przedziału środowiska. SVOC ze względu na swoje właściwości fizykochemiczne- lotność, lipofilowość oraz długie okresy półtrwania (trwałość w środowisku) w ciągu swojego cyklu życia mogą wykazywać zdolność do nawet kilkukrotnego przemieszczania się między powietrzem atmosferycznym a środowiskiem glebowym, w którym związki te są deponowane. Zjawiska te są spowodowane różnicami temperatur jakie panują między porami dnia, porami roku oraz między różnymi szerokościami geograficznymi i nie są związane z poziomami emisji

omawianych zanieczyszczeń (Hung i wsp. 2001, Wania i wsp. 1998, Gouin i wsp. 2002, Gouin i wsp. 2004). Mechanizm kilkukrotnego ulatniania się i depozycji SVOC pod wpływem zmian warunków atmosferycznych został nazwany efektem konika polnego (ang. *grasshoper effect*) (Gouin i wsp. 2004).

Część badaczy uważa, że ze względu na stosunkowo niskie temperatury panujące w lasach borealnych i w wysokich górach oraz występujący efekt konika polnego, ekosystemy te mogą być istotnie narażone na depozycję SOVC, w tym również na depozycję WWA (Franzaring i van der Eerden 2000, Wang i wsp. 2007).

Depozycja półlotnych związków organicznych (SVOC) z powietrza do ekosystemów lądowych jest wyższa na obszarach leśnych niż w innych środowiskach naturalnych lub antropogenicznych. Stwierdzono, że w skali globalnej ekosystemy leśne regulują transport i stężenie SVOC w atmosferze (Belis i wsp. 2011). Offenthaler i wsp. (2008) uważają, że spośród SVOC, WWA są najliczniej występującymi zanieczyszczeniami w ekosystemach leśnych. Korony drzew w stosunku do WWA działają jak filtr. Po depozycji na powierzchni igieł/liści w dalszej kolejności WWA przechodzą do środowiska glebowego z opadem ściółki lub z opadem atmosferycznym (Howsam i wsp. 2000).

WWA obecne w środowisku atmosferycznym mogą odkładać się w różnych komponentach środowiska na skutek depozycji suchej lub mokrej (Wang i wsp. 2016).

Z depozycją suchą WWA mamy do czynienia w przypadku braku opadów atmosferycznych. Wówczas to cząstki stałe, z którymi związane są WWA, ulegają depozycji w środowisku na skutek sedimentacji. Proces ten zależny jest od wielu czynników takich jak: warunki atmosferyczne oraz właściwości samych cząstek stałych. Przykładowo, większe cząsteczki są zazwyczaj cięższe, a co za tym idzie mają tendencję do opadania szybciej niż drobne frakcje. Dodatkowo, pyły o dużej gęstości wymagają silniejszych prądów atmosferycznych by „utrzymać się” w powietrzu (Abdel-Shafy i Mansour 2016).

Jednym z istotniejszych czynników atmosferycznych mającym wpływ na proces depozycji suchej WWA jest temperatura. W wyższej temperaturze następuje odłączanie się cząsteczek WWA od pyłów i ich przechodzenie do fazy gazowej, natomiast w niższych temperaturach WWA ulegają sorpcji z pyłami (Del Vento i Dachs 2007) czego efektem jest wzrost depozycji suchej. Zjawisko to jest w szczególności widoczne dla WWA posiadających niewielkie masy cząsteczkowe takich jak naftalen, którego ilość

w fazie gazowej w lecie może wynosić 98% natomiast zimą spaść do 53% (Harrison i wsp. 1996). Warto jednak podkreślić, że wraz ze wzrostem masy cząsteczkowej poszczególnych WWA rośnie potencjał do wiązania się z cząstkami stałymi w powietrzu (Ma i wsp. 2011).

Depozycja mokra WWA związana jest z wypłukiwaniem przez opad atmosferyczny zanieczyszczeń znajdujących się na cząstkach stałych jak również z fizycznym rozpuszczaniem w kroplach opadu WWA obecnych w powietrzu w fazie gazowej. Stwierdzono, że usuwanie WWA występujących w postaci gazowej zachodzi efektywniej przy intensywnym opadzie atmosferycznym (Li i wsp. 2016). Ponieważ rozpuszczalność gazów w wodzie na ogół wzrasta ze spadkiem temperatury uznaje się, że WWA występujące w powietrzu w postaci gazowej są lepiej usuwane z atmosfery w niskiej temperaturze (Wu i wsp. 2012).

Po depozycji z atmosfery do innych części środowiska lekkie WWA są bardziej podatne na rozkład biotyczny i abiotyczny (Wilson i Jones 1993). W glebach, większość WWA jest silnie absorbowana przez materię organiczną, przez co staje się niedostępna dla pobierania przez rośliny lub wymywania do wód gruntowych. W środowisku wodnym WWA o niewielkich masach molowych (związki 2- i 3-pierścieniowe) są lepiej rozpuszczalne, a przez to bardziej podatne na degradację, podczas gdy lipofilowe WWA, o dużych masach molowych, są związane z cząstkami stałymi (wchodzą w skład osadów), co chroni je przed procesami rozkładu (Stout i wsp. 2001a, Stout i wsp. 2001b Karlsson i Viklander 2008).

Wpływ WWA na rośliny

WWA działają toksycznie na wiele organizmów, w tym na rośliny. Udokumentowane efekty działania WWA obejmowały hamowanie kiełkowania, wzrostu i fotosyntezy (Marwood i wsp. 2001). Do WWA działających niekorzystnie na rośliny zaliczyć można fenantren i piren. Związki te po podaniu wraz z odżywką do sadzonek pomidora (*Solanum lycopersicum*) spowodowały: zmniejszenie wzrostu, spadek zawartości barwników asymilacyjnych oraz zmniejszenie przewodnictwa szparkowego (Ahammed i wsp. 2012). W badaniach Paskowej i wsp. (2006) stwierdzono, że WWA takie jak antracen i fluoren (oraz pochodne N-heterocykliczne tych związków) mogą indukować aktywność detoksykacyjną enzymów przeciwutleniających (reduktazy glutationowa, peroksydazy glutationowej i S-transferazy glutationowej), co potwierdza

działanie toksyczne tych związków. Jajoo i wsp. (2014) udowodnili, że WWA działają niekorzystnie na aparat fotosyntetyczny *Arabidopsis thaliana* (odnotowano zmniejszenie fluorescencji chlorofilu a oraz mniejszą ilość barwników fotosyntetycznych).

Wpływ WWA na organizmy zwierząt

Liczne badania wskazują na negatywne działanie WWA na organizmy zwierząt. Stwierdzono ich toksyczne działanie na ryby, bezkręgowce morskie (Suzuki i wsp. 2018) oraz organizmy ssaków (Long i wsp. 2016). Niektóre WWA, w szczególności te, które zawierają powyżej 4 pierścieni w cząsteczce są zaklasyfikowane przez Międzynarodową Agencję Badań nad Rakiem (IARC) jako kancerogenne. W zestawieniu tym Benzo(a)piren (BaP) jest zaklasyfikowany jako czynnik kancerogeny, trzy związki z grupy WWA jako prawdopodobnie kancerogenne, a jedenaście WWA jako możliwe czynniki kancerogenne (IARC 1983, IARC 2010). Muta- i kancerogenne właściwości WWA wynikają między innymi z działania ich metabolitów takich jak: epoksydy, diole i chinony na materiał genetyczny (Moorthy i wsp. 2015). Przykładowo w przypadku benzo(a)pirenu (BaP) związek ten jest metabolizowany do wysoce reaktywnego BaP-7,8-diol-9,10-epoksydu (BPDE), który jest zdolny do wiązania ze strukturą DNA, tworząc addukty (Borska i wsp. 2014) mogące spowalniać kinetykę komórkowych procesów naprawczych.

3.3 Metale ciężkie w środowisku

3.3.1 Źródła metali ciężkich w środowisku

Metale ciężkie to pierwiastki o charakterze metalicznym, których masa właściwa jest większa od $4,5 \text{ g} \cdot \text{cm}^3$ (Kabata-Pendias 2011, Ociepa-Kubicka 2012). Głównym źródłem emisji metali ciężkich do środowiska są emisje antropogeniczne oraz emisje ze źródeł naturalnych związane z procesami geologicznymi.

Większość metali ciężkich emitowanych jest do powietrza atmosferycznego wraz z cząstkami pyłów, na których ulegają adsorpcji. Na cząstkach stałych obecnych w powietrzu pierwiastki te mogą występować zarówno w postaci związków rozpuszczalnych, jak i nierozpuszczalnych w wodzie i w takiej formie mogą być transportowane na odległości wynoszące setki kilometrów (Wängberg i wsp. 2003). Niezależnie jednak od wielkości cząstek, w skład których wchodzi, pierwiastki te mogą

być deponowane do środowiska glebowego oraz na powierzchni roślin w postaci suchej lub mokrej - wraz z opadem atmosferycznym (Calvo i wsp. 2013).

Mokra depozycja jest przede wszystkim odpowiedzialna za usuwanie metali z powietrza atmosferycznego i deponowanie ich w środowisku w formie rozpuszczonej, w tym w środowisku glebowym. Udział mokrej depozycji metali w stosunku do jej całkowitej depozycji zależy od ich formy, w której w powietrzu, intensywności i ilości opadów atmosferycznych, temperatury i rodzaju powierzchni (Zielonka 2008).

Szacowanie emisji metali ciężkich do atmosfery przeprowadza się dla poszczególnych kategorii działalności, a konkretnie według kategorii SNAP (*Selected Nomenclature for Air Pollution* - Wybrana Systematyka Działalności do celów Inwentaryzacji Emisji Zanieczyszczeń). Szacunki te wykonuje się w oparciu o krajowe dane statystyczne dotyczące zużycia paliw i surowców, rocznej produkcji wyrobów przemysłowych oraz innych wielkości charakteryzujących rozmiar działalności danego sektora, a także w oparciu o krajowe lub literaturowe wskaźniki emisji (Kargulewicz i Olendrzyński 2002). W tabeli 4 przedstawiono emisję metali ciężkich w Polsce w 2017 roku (KOBIZE 2019) wraz z oszacowaniem źródeł emisji.

W 2017 roku największy udział w emisji ołowiu i cynku do środowiska atmosferycznego w Polsce związany był z procesami produkcyjnymi głównie związanych z metalurgią. Istotnym źródłem omawianych metali w środowisku atmosferycznym są również procesy spalania związane z przemysłem oraz poza nim, w których największa ich część pochodzi z gospodarstw domowych. W przypadku miedzi głównym źródłem tego pierwiastka w środowisku atmosferycznym w Polsce jest transport drogowy (34%) oraz procesy spalania poza przemysłem (23%), do których są zaliczane emisje ze spalania węgla w gospodarstwach domowych. Nikiel emitowany jest do środowiska głównie na skutek procesów spalania w sektorze produkcji i transformacji energii, niemały udział w emisji tego pierwiastka mają procesy: spalania w przemyśle, produkcyjne oraz spalania poza przemysłem. Podobnych źródeł emisji można dopatrywać się w przypadku arsenu. Kadm emitowany jest głównie w wyniku prowadzonych procesów spalania w przemyśle oraz w wyniku procesów poprodukcyjnych.

Tabela 4

Emisja metali ciężkich w Polsce w 2017 roku z uwzględnieniem źródeł według klasyfikacji SNAP (KOBiZE 2019).

SNAP	Zn		Pb		Cu		Ni		As		Cd	
	[kg]	[%]	[kg]	[%]	[kg]	[%]	[kg]	[%]	[kg]	[%]	[kg]	[%]
1	82 303	(13)	22 911	(7)	17 299	(8)	31 064	(34)	4 811	(29)	1 381	(11)
2	103 224	(16)	60 886	(20)	47 108	(23)	17 384	(19)	3 480	(21)	1 222	(10)
3	143 153	(22)	34 480	(11)	18 429	(9)	19 196	(21)	2 859	(17)	4 989	(40)
4	291 349	(45)	175 685	(58)	43 774	(21)	18 068	(20)	5 417	(32)	4 312	(35)
5	bd		bd		bd		bd		bd		bd	
6	17 (<0,1)		bd		30 (<0,1)		1 (<0,1)		bd		0,2 (<0,1)	
7	26 943	(4)	8 460	(2,8)	69 391	(34)	538	(0,6)	3 (<0,1)		45	(0,4)
8	112 (<0,1)		1 (<0,1)		3 610 (1,8)		4 006 (4,4)		2 (<0,1)		24 (0,2)	
9	5 374	(0,8)	3 066	(1)	4 004	(2)	135	(0,1)	142	(0,8)	385	(3)
10	5 (<0,1)		1 (<0,1)		1 (<0,1)		0,4 (<0,1)		0,1 (<0,1)		7 (0,1)	
11	bd		bd		bd		bd		bd		bd	
Σ	652 480		305 490		203 646		90 392		16 713		12 365	

Kategorie źródeł emisji SNAP: 1 - Procesy spalania w sektorze produkcji i transformacji energii, 2- Procesy spalania poza przemysłem, 3 - Procesy spalania w przemyśle, 4 - Procesy produkcyjne, 5 - Wydobycie i dystrybucja paliw kopalnych, 6 - Zastosowanie rozpuszczalników i innych produktów, 7 - transport drogowy, 8 - Inne pojazdy i urządzenia, 9 - Zagospodarowanie odpadów, 10 - Rolnictwo, 11 - Inne źródła.

3.3.2 Wpływ metali ciężkich na organizmy

Wpływ metali ciężkich na rośliny

Metale ciężkie wykazują toksyczne działanie u roślin po przekroczeniu pewnych wartości progowych w tkankach. Mimo dużego zróżnicowania między gatunkami, stężenia krytyczne wpływające na wzrost na ogół wynoszą dla: cynku od 200 do 300 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ s.m., miedzi od 15 do 20 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ s.m. oraz kadmu w zakresie od 8 do 12 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ s.m. Trudno jest jednak ustalić limit toksycznych dla roślin stężeń metali ciężkich w środowisku glebowym. Na stopień toksyczności metali ciężkich (Zn, Cu, Cd i Pb), wpływa wiele czynników, w tym: czas narażenia, biodostępność, interakcje z innymi metalami w glebie, stopień odżywienia danej rośliny, jej stan zdrowotny, rodzaj rośliny, miejsce występowania, wiek oraz obecność i typ mikoryzontów (Påhlsson 1989, Alaqouri i wsp.2020).

Niektóre z metali ciężkich, takie jak cynk, miedź i nikiel spełniają ważne funkcje fizjologiczne u roślin i są niezbędne do prawidłowego przeprowadzenia procesów metabolicznych. Pierwiastki te mogą być kofaktorami wielu enzymów niezbędnych do zachodzenia procesów odpornościowych, reprodukcji, oddychania, przemian

związków azotowych, czy biosyntezy białek. Rośliny pobierają te metale czynnie w procesie metabolicznym proporcjonalnie do ich stężenia w podłożu i biernie - przy ich nadmiarze w środowisku (Tyksiński 2002, Gruca-Królikowska i Waclawek 2006).

Pomimo znaczącej roli w prawidłowym funkcjonowaniu roślin, zarówno niedobór, jak i nadmiar cynku jest niekorzystny dla procesów metabolicznych (Nazir i wsp. 2015). Nadmiar tego pierwiastka powoduje zaburzenia w procesie fotosyntezy i w efekcie chlorozę aparatu asymilacyjnego (Onder i wsp. 2007).

Duża zawartość miedzi w komórkach miękiszu może powodować nieprawidłowości w fotosyntezie, co skutkuje zahamowaniem wzrostu, obniżeniem odporności i przedwczesnym starzeniem rośliny (Pandey i Sharma 2002). Zdarza się, że obserwuje się niedobór tego pierwiastka w organach roślin, pomimo jego dostępności w glebie. Przyswajalność miedzi ze środowiska glebowego zależy między innymi od pH oraz pojemności wymiany kationowej gleby (Chaignon i wsp. 2002, Bravin i wsp. 2009, Wu i wsp. 2010). Przy niedostatku miedzi zdarza się, że może być ona transportowana ze starszych do młodszych części rośliny (Garnett i Graham 2005).

Nikiel również jest mikroelementem niezbędnym roślinom. Podobnie jak cynk i miedź może wykazywać toksyczne działanie przy podwyższonym stężeniu (Shahid i wsp. 2014). Pierwiastek ten wchodzi w skład centrum aktywnego ureazy, jest aktywatorem niektórych peptydaz, uczestniczy w transporcie azotu do części nadziemnych (Kabata-Pendias i Pendias 1992, Bai i wsp. 2006, Hansch i Mendel 2009, Kovácik i wsp. 2009) i utrzymuje prawidłowy potencjał redox w komórkach (Fabiano i wsp. 2015). Z uwagi na małe, niższe niż w przypadku innych mikroelementów, zapotrzebowanie roślin na ten pierwiastek (poniżej $0,5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ s.m.}$) rzadko obserwuje się objawy jego deficytu (Liu i wsp. 2011). Przy bardzo wysokim stężeniu rzędu $100 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ s. m.}$ nikiel może zaburzać procesy fizjologiczne (Yilmaz i wsp. 2011). Nadmiar niklu hamuje wzrost i rozwój roślin zaburzając fotosyntezę i proces kiełkowania nasion (Boominathan i Doran 2002). Nikiel, podobnie jak kadm, działa antagonistycznie względem wapnia i fosforu, magnezu, sodu i żelaza. W efekcie przy wysokich stężeniach w środowisku glebowym może zaburzać gospodarkę mineralną. Również względem cynku i miedzi, w zależności od gatunku rośliny oraz obecności innych pierwiastków w glebie, pierwiastek ten wykazuje oddziaływanie antagonistyczne lub synergistyczne (Kabata Pendias 2011).

Do tej pory nie udowodniono, aby kadm, ołów i arsen uczestniczyły

w prawidłowym przebiegu procesów fizjologicznych u roślin (Carbonell-Barrachina i wsp. 1998, Kováčik i wsp. 2009, Nazir i wsp. 2015). Pierwiastki te są typowymi zanieczyszczeniami i już przy niewielkim stężeniu wykazują właściwości fitotoksyczne (Niazi i wsp. 2011, Shahid i wsp. 2015, Harguinteguy i wsp. 2016). Pomimo tego, kadm, ołów i arsen pobierane są proporcjonalnie do ich zawartości w podłożu a ich przyswajalność zależy m.in. od odczynu środowiska glebowego (Barančíková i wsp. 2004, Kirkham 2006).

W przypadku kadmu stwierdzono, że obecność jonów: cynku (Zhao i wsp. 2002), fosforu (Dheri i wsp. 2007), chloru (Oporto i wsp. 2009), wapnia (Choi i Harada 2005) oraz miedzi (Kudo i wsp. 2011) wpływa na zmniejszenie jego akumulacji w tkankach. Z kolei obecność związanego, np. w formie chelatów, żelaza może wpływać na wzrost pobierania tego metalu do części nadziemnych rośliny (Skołodrzy i wsp. 2001). Działanie fitotoksyczne kadmu polega na inaktywacji enzymów niezbędnych do wzrostu i rozwoju rośliny. Powoduje on m.in. zmianę przepuszczalności błon komórkowych, nieprawidłowości na poziomie metabolizmu komórkowego oraz obniża zdolność do pobierania CO₂, przez co zaburza proces fotosyntezy (Krogulec 1993, Wołak i wsp. 1995, Maksymiec i wsp. 2007). Do głównych objawów zatrucia kadmem zaliczyć można zahamowanie wzrostu rośliny i plamy chlorotyczne na liściach (Maksymiec i wsp. 2007).

Ołów pobierany ze środowiska glebowego odkładany jest głównie w komórkach endodermy lub na błonie epidermy komórek korzenia oraz łodygi (Kabata-Pendias i Pendias 1999, 2011). Na ogół mniejsze jego ilości znajdują się w liściach i owocach (Borgulat 2017). Stwierdzono również, że może on wnikać do wnętrza aparatu asymilacyjnego roślin ze środowiska atmosferycznego przez uszkodzoną powierzchnię liści lub aparaty szparkowe. Część ołowiu jest również adsorbowana na powierzchni kutikuli lub w jej wnętrzu (Ciepał 1992, Skołodrzy i wsp. 2001). Pierwiastek ten, podobnie jak kadm, inhibuje podziały komórkowe i inne procesy metaboliczne, co objawia się zahamowaniem wzrostu roślin (Furmanek i Andrzejewska-Ponomarev 2006). Gromadząc się w ścianach komórkowych endodermy i naczyń, zaburza pobieranie wody i składników pokarmowych, co wpływa na opóźnienie procesów kiełkowania (Chłopecka i Adriano 1997). W nadmiernych ilościach pierwiastek ten powoduje powstanie stresu oksydacyjnego (Furmanek i Andrzejewska-Ponomarev 2006) oraz uszkadza materiał genetyczny roślin (Mical i wsp. 1997, Skołodrzy i wsp. 2001). Objawem zatrucia ołowiem są między innymi: zahamowanie wzrostu korzeni, zmiany

chlorotyczne na liściach oraz zmniejszenie turgoru komórek (Skołodrzy i wsp. 2001, Gruca-Królikowska i Waclawek 2006).

Arsen może wnikać do organizmów roślinnych poprzez aparaty szparkowe wraz z zanieczyszczeniami pyłowymi (Xiong i wsp. 2016) oraz ze środowiska glebowego przez przenośniki jonowe (Moreno- Jiménez i wsp. 2010). W tkankach nadziemnych zazwyczaj nie stwierdza się wysokich zawartości tego pierwiastka (Anawar i wsp. 2006, Madejón i Lepp 2007, Domínguez i wsp. 2008). Jon As^{5+} w cytoplazmie może zastępować grupę fosforanową podczas tworzenia ATP zaburzając metabolizm komórkowy (Tu i Ma 2003). Forma As^{5+} może również ulegać w cytoplazmie redukcji do formy As^{3+} , która reagując z grupami sulfhydrylowymi białek enzymatycznych może je inaktywować (Moreno- Jiménez i wsp. 2010).

Wpływ metali ciężkich na zdrowie człowieka

Pierwiastki takie jak: ołów, kadm i arsen są dla organizmu człowieka bardziej szkodliwe w porównaniu do cynku, czy miedzi i wykazują działanie toksyczne już przy niskich stężeniach (Wang i wsp. 2003, Pueyo i wsp. 2004). Metale w formie nieorganicznej wykazują powinowactwo do białek, w tym enzymatycznych, powodując ich inaktywację, są również przyczyną stresu oksydacyjnego (Flora i wsp. 2008).

Metale mogą powodować zatrucia ostre (arsen, cynk, kadm, miedź), mogą także wykazywać działania przewlekłe (arsen, cynk, kadm, miedź, ołów, nikiel). Przewlekłe schorzenia często w początkowej fazie mają charakter utajony. Szerokie badania w ciągu ostatnich dziesięcioleci wykazały, że metale takie jak: miedź, kadm, nikiel, ołów i arsen mają zdolność wytwarzania wolnych rodników, powodując uszkodzenie komórek (zmniejszenie aktywności enzymów, uszkodzenie dwuwarstwy lipidowej i DNA) (Flora i wsp. 2008 za Stohs i Bagchi 1995). Powstałe reaktywne formy mogą w efekcie powodować neurotoksyczność, hepatotoksyczność i nefrotoksyczność u ludzi i zwierząt (Flora i wsp. 2008 za Stohs i Bagchi 1995, Chen i wsp. 2001). Obserwuje się także pewną specyficzność w wiązaniu metali do tkanek. Kadm ma działanie kancerogenne na prostatę, gonady i układ krwionośny (Menke i wsp. 2009). Dodatkowo, jego toksyczność wzrasta w przypadku współwystępowania innych toksycznych metali: ołowiu i arsenu (Valko 2005) a także cynku (Whittaker i wsp. 2011). Ołów działa neurotoksycznie (Goodman i wsp. 2002), powoduje zaburzenia funkcji rozrodczych (Bonde i wsp. 2002), cynk odkłada się w wątrobie i nerkach, powoduje niedokrwistość i zaburzenia gospodarki

mineralnej (Gupta 2017). Arsen jest natomiast silną trucizną cytoplazmatyczną. Łącząc się z grupami sulfhydrylowymi enzymów i innych białek powoduje nieprawidłowości podczas oddychania komórkowego i podziałów komórkowych. (Jaishankar 2014).

3.4 Wykorzystanie roślin w biomonitoringu zanieczyszczeń powietrza

Zanieczyszczenia środowiska (pierwiastki lub inne substancje chemiczne) w pierwszej kolejności trafiają do jednego z trzech przedziałów ekosystemu: atmosfery, geosfery lub hydrosfery. Określenie ich ilości w środowisku abiotycznym, przy wykorzystaniu metod fizykochemicznych, jest jedną z podstawowych metod oceny skażenia środowiska. Jednak, opierając się wyłącznie na pomiarach zawartości danej substancji w środowisku w wielu przypadkach trudno jest dokonać oceny, czy oddziałuje ona istotnie na określony ekosystem. Z punktu widzenia oddziaływania na środowisko zanieczyszczenie powietrza staje się trucizną kiedy wnika do organizmu i osiągnie tam pewne stężenie krytyczne zaburzając homeostazę organizmu a w konsekwencji również zaburzając równowagę całej populacji oraz ekosystemu (Bonda-Ostaszewska 2014).

Z tego względu do obiektywnej oceny stanu środowiska na szeroką skalę wykorzystywane są metody bioindykacyjne (Grodzińska 1980, Markert i wsp. 2012, Baczewska i wsp. 2016). Właściwości biowskaźnikowe mogą posiadać żywe układy znajdujące się na różnych poziomach organizacyjnych - począwszy od najniższych, subkomórkowych (przy badaniu cech biochemicznych i fizjologicznych), po krajobrazowe kiedy ocenie podlegają cechy przestrzenne (Malzahn 1996, Markert i wsp. 2012). Podstawowa klasyfikacja bioindykatorów roślinnych i zwierzęcych oparta jest na relacji zachodzącej pomiędzy bodźcem, a wywołanym przez niego efektem (Grodzinski i Yorks 1981, Knabe 1982, Markert i wsp. 2012). Zgodnie z tym założeniem wyróżnić można następujące typy bioindykatorów: biomarkery – stanowiące subkomórkową odpowiedź na obecność ksenobiotyku w postaci zmian biochemicznych, biowskaźniki regulujące - pokazują stopień uszkodzenia zależny od presji działającego czynnika, biowskaźniki akumulujące - które posiadają zdolność gromadzenia różnorodnych substancji we własnych tkankach (Świerszcz 2004).

Biorąc pod uwagę, że zanieczyszczenia powietrza takie jak pyły (i związane z nimi metale ciężkie) oraz WWA akumulują się w aparacie asymilacyjnym niektórych gatunków roślin (w liściach oraz igłach drzew), organizmy te można uznać za tzw.

biomonitory kumulujące (ang. *accumulative indicator*) (Staszewski i wsp. 2008, Traczewska 2011)

3.4.1 Biomonitoring WWA

Badania biomonitoringowe WWA z wykorzystaniem roślin przeprowadzane były między innymi z udziałem mchów (Viskari 2000, Orliński 2002), traw i zbóż (Simonich i Hites 1995, Kaupp i wsp. 2000, Borgulat i Staszewski 2018), krzewów (Nakajima i wsp. 1995, Lodovici i wsp. 1998), roślin zielnych (Bakker i wsp. 2001), warzyw (Wang i Meresz 1982, Franzaring i van der Erden 2000, Bakker i wsp. 1999; 2001) i roślin wodnych (Söderström i Bergqvist 2003).

Spośród drzew i krzewów do biomonitoringu WWA wykorzystywano takie gatunki liściaste jak: dąb ostrolistny (*Quercus ilex*) (Librando i wsp. 2002, De Nicola i wsp. 2005, De Nicola i wsp. 2011), oliwkę europejską (*Olea europaea*) (Librando i wsp. 2002), wawrzyn szlachetny (*Laurus nobilis*) (Lodovici i wsp. 1998), figowiec bengalski (*Ficus benghalensis*) (Prajapati i Tripathi 2008) oraz brzozę brodawkowatą (*Betula pendula*) (Mętrak i wsp. 2016).

Jednak jednymi z częściej wykorzystywanych w badaniach biomonitoringowych, ze względu na powszechne występowanie, są drzewa iglaste takie jak: sosna oraz świerk (tabela 5). Porównywanie doniesień literaturowych odnośnie zawartości WWA w igłach wspomnianych gatunków jest trudne, ze względu na fakt, że często w pracach tych analizowana była zawartość innych związków z grupy WWA. Dodatkowo wyniki często prezentowane były w postaci zagregowanej, a zawartość oznaczanych związków podawana jest w przeliczeniu na suchą lub świeżą masę. W prezentowanych pracach (tabela 5) igły zbierane były w różnych miesiącach, a czas kontaktu igieł z zanieczyszczeniami jest jednym z głównych czynników decydujących o ilości zatrzymanych substancji przez igły.

Tabela 5

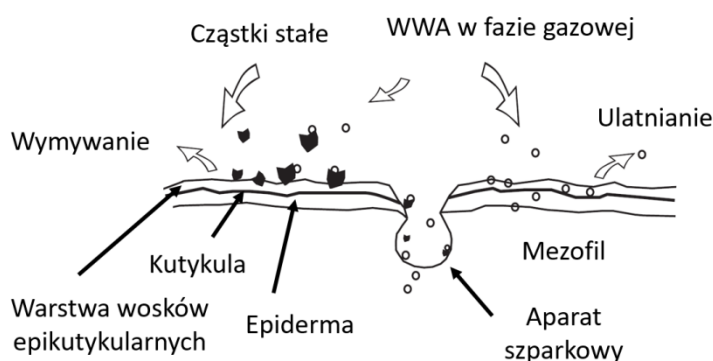
Biomonitoring WWA z wykorzystaniem igieł świerka oraz sosny - przykładowe prace.

Gatunek	Lokalizacja	Ilość WWA	Σ WWA [ng·g ⁻¹ s.m.]	BaP [ng·g ⁻¹ s.m.]	Autorzy
<i>Pinus sylvestris</i>	Transekt N-S (Wyspy Brytyjskie)	16	323 (19 – 3 091)	(0,53 – 7,9)	Tremolada i wsp. (1993) ^a
	Św. Park Narodowy (Łysica)	15	337,1	<4,2	Migaszewski (1999) ^b
	Wieś (Kosetice, Czechy)	16	1345 (<0,3 – 18590)	133 (<0,3 – 3530)	Holoubek i wsp. (2000) ^c
	Ter. przemysłowe (Vřesová, Czechy)		8325 (85 – 19251)	208 (<0,3 – 1254)	
	Tereny miejskie (Niemcy)	17	110 (98 – 121)	1,19 (0,77 – 1,6)	Schröter-Kermani i wsp. (2006) ^d
	Wsie (Niemcy)		35 (8 – 61)	0,56 (0,19 – 0,86)	
<i>Pinus densiflora</i>	Wieś (Yeoju, Korea)	17	31	0,55	Hwang i wsp. (2003) ^e
	Ruch uliczny (Meksyk, Meksyk)		102	1,47	
	Ter. przemysłowe oraz ruch uliczny (Meksyk, Meksyk)		563	9,15	
<i>Pinus nigra</i>	Miasto (Kolonja, Niemcy)	20	mediana 124 51 – 409	~1	Lehndorff i Schwark (2004) ^f
	Miasto (Gdańsk, Polska)			~2	
<i>Pinus strobus</i>	Miasto (Bloomington, USA)	10	893		Simonich i Hites (1994) ^g
<i>Pinus masoniana</i>	Miasto (Shanghai, Chiny)	16	1580 (225 – 5180)	2,32 (0,097 – 6,78)	Wang i wsp. (2019)
<i>Picea abies</i>	Las (Lake Gårdsjön, Szwecja)	11	55	3,7	Brorström-Lundén i Löfgren (1998) ^g
	Składowisko odpadów (Kanada)	11	82,8 (10,7 – 608)		St-Amand i wsp. (2008) ^h
	Miasto (Konin, Polska)	14	850	36	Borgulat i Staszewski (2018) ^a
	Obszary chronione (Polska)	15	249 (145 – 339)	3,3 (1 – 11)	Borgulat i wsp. (2018) ⁱ
<i>Picea sp.</i>	Transekt (USA- Alaska)	6	70 (27 – 242)		Howe i wsp. (2004) ^f

^aigły jednoroczne, ^btrzy roczniki igieł, ^ctrzeci rocznik igieł, ^digły pierwszego rocznika *Picea abies* i *Pinus sylvestris* - wyniki w przeliczeniu na świeżą masę, ^edrugi i trzeci rocznik igieł - wyniki w przeliczeniu na świeżą masę, ^fdwa roczniki igieł, ^gśrednia zawartość z prób igieł zbieranych od kwietnia do grudnia, ^hśrednia z okresu poborów od lutego do sierpnia następnego roku, ⁱigły 6 miesięczne.

WWA obecne w środowisku atmosferycznym mogą przedostawać się do tkanek liści oraz kutykuli zarówno w postaci gazowej, jak i związanej z cząsteczkami stałymi (pyłami) (Nakajima i wsp. 1995, Kaupp i wsp. 2000). Wysokocząsteczkowe WWA (5- i 6-pierścieniowe) występujące przeważnie w postaci związanej z pyłami po kontakcie z powierzchnią liści odkładają się na jej powierzchni lub ulegają „odbiciu” (ang. *bounce-off*) (Bakker i wsp. 2001). Przeważająca część pyłów zdeponowanych na powierzchni liści jest trwale zaadsorbowana przez ich powierzchnię lub ulega rozpuszczeniu w woskach epikutylarnych (Schreiber i Schönherr 1992, Simonich i Hites 1995). Część cząsteczek jest jednak usuwana pod wpływem opadów atmosferycznych oraz silnego wiatru (Horstmann i McLachlan 1998, Lehndorff i Schwark 2004). Zostało wykazane, że stężenie WWA w wodzie opadowej z terenu otwartego jest niższe niż w opadzie podkoronowym w drzewostanie świerkowym w szczególności w przypadku WWA cechujących się wysoką lotnością i rozpuszczalnością w wodzie (Brorström-Lundén and Löfgren 1998).

Niskocząsteczkowe WWA, występujące w postaci gazowej, mogą przedostawać się do wnętrza igieł przez aparaty szparkowe (Franzaring 1997, Kuhn i wsp. 1998, Kipopoulou i wsp. 1999, Lehndorff i Schwark 2004) lub rozpuszczać w warstwie woskowej epikutylarnych (Schönherr i Riederer 1986, Paterson i wsp. 1991) (rycina 1). Simonich i Hites (1995 za Lehndorff i Schwark 2004) udowodnili eksperymentalnie, że osiągnięcie stanu równowagi między zawartością WWA obecnych w środowisku atmosferycznym a wewnątrz igieł następuje bardzo szybko oraz że późniejsza dyfuzja do atmosfery i (foto) degradacja nie zmieniają znacząco stężenia WWA w igłach.



Rycina 1

Depozycja WWA oraz pyłów w tkankach asymilacyjnych roślin (Lehndorff i Schwark 2004, zmienione).

Franzaring i van der Eerden (2000), Chaturvedi i wsp. (2013), Mętrak i wsp. (2016), Mukhopadhyay i wsp. (2020) wskazują, że stopień akumulacji WWA w różnych roślinach pochodzących z lokalizacji o różnym stopniu zanieczyszczenia powietrza może różnić się o kilka rzędów wielkości. Pokazuje to (pomijając różnice w akumulacji spowodowane odmienną ilością zanieczyszczeń), że różnice w morfologii liści i fizjologii pomiędzy gatunkami muszą być także traktowane jako ważne modyfikatory akumulowania WWA przez rośliny.

Jednym z podstawowych czynników, który ostatecznie determinuje ilość lipofilowych zanieczyszczeń powietrza (w tym WWA) na powierzchni aparatu asymilacyjnego jest zawartość lipidów roślinnych, w których związki te mogą być akumulowane (Simonich i Hites 1995, Chaturvedi i wsp. 2013, Mętrak i wsp. 2016). Zawartości lipidów jest różna u różnych gatunków oraz u pojedynczych roślin tego samego gatunku w zależności od wieku liści oraz czasu ekspozycji na zanieczyszczenia. Trudno odpowiedzieć na pytanie, który z gatunków dziko rosnących lub hodowlanych posiada największy potencjał do akumulacji ksenobiotyków, ale powszechnie przyjmuje się, że igły takich gatunków jak jodła czy świerk są odpowiednie do biomonitoringu organicznych zanieczyszczeń powietrza z powodu dużej zawartości lipidów. Warto zaznaczyć, że nie tylko ilość lipidów, ale także ich skład wydają się determinować akumulację lipofilowych organicznych zanieczyszczeń powietrza (Kömp i McLachlan 1997, Chaturvedi i wsp. 2013, Mętrak i wsp. 2016).

Howsam i wsp. (2000) stwierdzili większą zawartość WWA w liściach, na których występowały włoski w porównaniu do liści bez włosków pochodzących z tego samego terenu badawczego. Podobne rezultaty odnotowała Bakker i wsp. (1999) w badaniach prowadzonych na różnych gatunkach z rodzaju *Plantago*, gdzie wykazała, że bezwłose liście *Plantago major* i *Plantago lanceolata* były mniej skażone wysokocząsteczkowymi WWA niż gęsto uwłosione liście *Plantago media*. Przypuszczalnie większy „wychwyt” zanieczyszczeń przez rośliny zawierające włoski wiązany jest ze zwiększeniem powierzchni czynnej liści. Dodatkowo, dzięki włoskom nad powierzchnią liści zatrzymują się większe ilości stagnującego powietrza, co sprzyja szybszej depozycji cząstek stałych (Rauret i wsp. 1994), na których półlotne związki organiczne (SVOC), w tym WWA, mogą być akumulowane.

U roślin łąkowych duże różnice w poziomach lipofilowych zanieczyszczeń powietrza można również tłumaczyć różnicami w rzutowanym (ang. *projected*) polu

powierzchni na jednostkę objętości rośliny (Böhme i wsp. 1999). W badaniach Böhme i wsp. (1999), w których badano m. in. potencjał do akumulacji WWA i innych SVOC (PCB i PCDD/Fs) dla dziesięciu gatunków roślin uprawnych i łąkowych stwierdzono, że *Achillea millefolium* ma największy potencjał do akumulacji pólnotnych związków organicznych ze względu na wysoki stosunek powierzchni do objętości liści oraz ich piórowaty kształt. Warto podkreślić, że gatunek ten zawierał przeciętną, względem innych badanych gatunków, ilość lipidów kutykularnych (Böhme i wsp. 1999).

W związku z faktem, że ilość emitowanych WWA do środowiska atmosferycznego zmienia się w przeciągu roku (na ogół wzrasta w okresie grzewczym - jesienno-zimowym) w wielu pracach stwierdzono różnice międzysezonowe w ilości deponowanych WWA do tkanek roślin (Nakajima i wsp 1995, Lodovici i wsp. 1998, Brorström- Lundén i Löfgren 1998). Ciekawe jest, że pomimo różnic morfologicznych liści spowodowanych zmianami pór roku, pewne gatunki np. *Quercus ilex* wykazują kumulatywny charakter w stosunku do WWA, dzięki czemu nadają się do oceny różnic w emisji międzysezonowej omawianych związków (De Nicola i wsp. 2005). Należy podkreślić, że wyższe ilości deponowanych WWA w okresie zimowym mogą być powodowane nie tylko większą emisją ale również czynnikami pogodowymi takimi jak: niska temperatura (Simonich i Hites 1994) oraz mniejszy udział promieni słonecznych, które mają wpływ na proces rozpadu WWA (Papageorgopoulou i wsp. 1999).

Simonich i Hites (1994) badając zachowanie WWA podczas czterech sezonów, stwierdzili, że w okresach chłodniejszych niska temperatura powoduje transfer niskocząsteczkowych gazowych WWA do tkanek roślinnych, podczas gdy przy wzrastających temperaturach następuje ich rewolatywacja. Niewykluczone również, że w okresie zimowym może występować „efekt zatężania zanieczyszczeń” (wyższa akumulacja WWA w przeliczeniu na gram suchej masy roślin) ponieważ podczas niskich temperatur przeważa sorpcja organicznych zanieczyszczeń powietrza na powierzchnię roślin a ich wzrost jest ograniczony. Z kolei w okresie ciepłym, może mieć miejsce odparowywanie WWA o mniejszych masach cząsteczkowych oraz większa produkcja biomasy (wzrost roślin), co może prowadzić do „rozcieńczania” zanieczyszczeń.

Istotny wpływ na szybkość rozkładu znajdujących się na powierzchni roślin zanieczyszczeń odgrywa promieniowanie słoneczne. W badaniach polowych Niu i wsp. (2003), których celem było określenie fotodegradacji SVOC (w tym WWA) zawartych na powierzchni igieł świerka pod wpływem promieniowania słonecznego, stwierdzono,

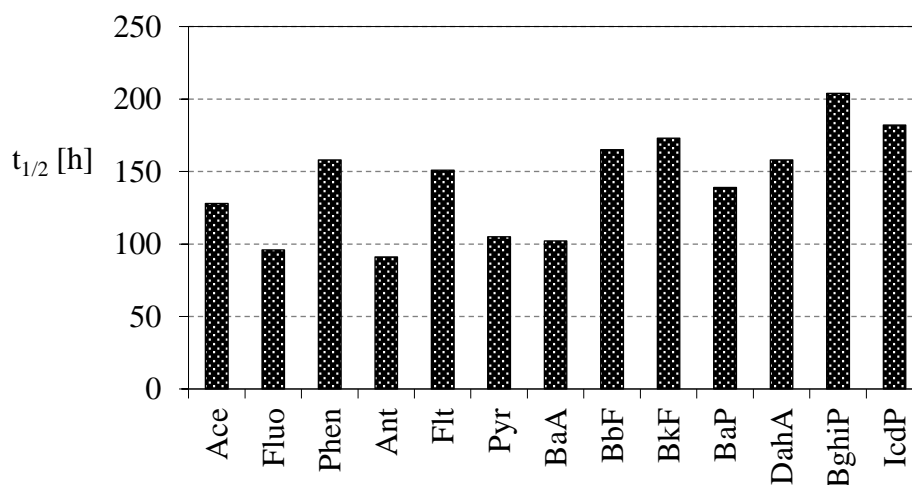
że tempo ich rozpadu na powierzchni igieł jest wolniejsze niż w wodzie oraz w rozpuszczalnikach organicznych (np. heksanie), natomiast zachodzi szybciej niż w przypadku związków zakumulowanych w popiołach lotnych. W kolejnych badaniach zespół Niu i wsp. (2004) analizowali tempo fotodegradacji SVOC w igłach *Picea abies* w warunkach doświadczalnych. W komorze fitotronowej zasymulowano warunki promieniowania charakterystyczne dla umiarkowanych szerokości geograficznych. Na podstawie danych (wykres 1) uzyskanych w eksperymencie można było stwierdzić, że najdłuższym okresem półtrwania w igłach świerka odznaczał się benzo(ghi)perylen ($t_{1/2} = 204\text{h}$) a najmniejszą antracen ($t_{1/2} = 91\text{h}$).

W kontekście wpływu czynników atmosferycznych na absorpcję WWA przez aparat asymilacyjny roślin, należałoby zadać sobie pytanie: W jakim stopniu ilość i skład chemiczny WWA zgromadzonych w tkankach roślin odzwierciedla ich zawartość w środowisku atmosferycznym na badanym obszarze? Przekonujące zdają się być wyniki potwierdzające wykorzystanie roślinności jako próbników pasywnych przedstawione przez Lodovici i wsp. (1998). W badaniach tych wykorzystano liście drzewa laurowego (*Laurus nobilis*), oraz pobierano próbki powietrza do analiz z 13 lokalizacji we Włoszech. Autorzy stwierdzili istotną dodatnią korelację ($r = 0,824$) między zawartością WWA o charakterze kancerogennym w powietrzu a ich zawartością w liściach. Niemniej jednak w dalszym ciągu niewiele jest prac potwierdzających wskazaną zależność, jednocześnie wykorzystujących gatunki powszechniej stosowane w biomonitoringu (np. sosnę, czy świerk).

Klánová i wsp. (2009) przeprowadzili pierwsze długoterminowe badania, w których przez okres 10 lat do oceny zanieczyszczenia powietrza przez WWA, polichlorowane bifenyle (PCBs) i pestycydy chloroorganiczne (OCPs) wykorzystywano trzy różne metody: analizy igieł sosny (*Pinus sylvestris*), próbniki pasywne oraz automatyczny próbnik do pobierania próbek pyłu i substancji gazowych (ang. *High Volume Sampler* - HVS). Analizy igieł lepiej odzwierciedlały wyniki uzyskane przez próbnik automatyczny oraz - w porównaniu do próbników pasywnych - lepiej radziły sobie z wyłapywaniem cząstek stałych. Autorzy stwierdzili, że biomonitoring z udziałem igieł daje bardzo podobne informacje, pod warunkiem, że próbki igieł są pobierane o tej samej porze roku. W badaniach tych jako wadę monitoringu powietrza z wykorzystaniem igieł wymieniono brak możliwości uzyskania informacji na temat sezonowej zmienności stężeń zanieczyszczeń. Natomiast do niewątpliwych zalet zaliczono możliwość

monitorowania tła zanieczyszczeń powietrza atmosferycznego (ang. *background level of pollution*) w odległych i trudno dostępnych miejscach.

Osobnym zagadnieniem jest proces pobierania WWA przez korzenie roślin, który także jest przedmiotem badań. Kipopoulou i wsp. (1999) stwierdził, że związki te ze względu na swoją niewielką rozpuszczalność w wodzie oraz właściwości lipofilowe mogą być adsorbowane na epidermie natomiast nie przedostają się do wnętrza korzenia. W innych badaniach natomiast stwierdzono, że WWA mogą być pobierane przez system korzeniowy roślin (Fismes i wsp. 2002). W liściach traw (*Spartina alterniflora*) rosnących na podłożu (osadach) zanieczyszczonym WWA stwierdzono zawartość naftalenu mniejszą od $0,2\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$. Dla porównania zawartość tego związku w korzeniu była o kilka rzędów wielkości wyższa (do $43\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$). Dodatkowo nie wykazano liniowego związku między zawartością WWA w tkankach liści a ich koncentracją w odłożu oraz nie stwierdzono istotnych różnic względem próby kontrolnej (Watts i wsp. 2006). Należy zatem spodziewać się, że nawet jeśli rośliny drzewiaste pobierają WWA ze środowiska glebowego, są to ilości marginalne.



Wykres 1

Okresy półtrwania wybranych WWA zakumulowanych w igłach świerka (*Picea abies*). Igły były poddawane promieniowaniu słonecznemu charakterystycznemu dla umiarkowanej strefy klimatycznej (na podstawie danych z pracy Niu i wsp. 2004).

3.4.2 Biomonitoring metali ciężkich

Igły drzew, zatrzymując pyły na swojej powierzchni (w woskach epikutylarnych), mogą pełnić funkcję próbnika pasywnego i w tym ujęciu można je traktować jako bioindykator kumulujący (Staszewski 2004, 2008). Mechanizm akumulacji oraz czynniki wpływające na depozycję zanieczyszczeń pyłowych w woskach epikutylarnych, w skład których wchodzi obok WWA także metale ciężkie zostały omówione w poprzednim rozdziale (3.4.1).

Część badaczy (Wytttenbach i wsp. 1985, Staszewski 2004) zwraca uwagę, że część pierwiastków metalicznych zawartych w woskach na powierzchni igieł może nie pochodzić z emisji o charakterze antropogenicznym lecz ich źródłem może być pylenie z wierzchniej warstwy gleby.

Analizując literaturę można stwierdzić, że niewiele jest badań, w których autorzy zajmują się wykorzystaniem powierzchni igieł w celach biomonitoringu depozycji metali ciężkich. Prace tego typu realizowali między innymi: Rautio i wsp. (1998), Ceburnis i Steinnes (2000), Aboal i wsp. (2004), Staszewski (2004, 2008), Gandois i Probst (2012).

Ceburnis i Steinnes (2000) przeprowadzili badania porównawcze między zawartością metali ciężkich (As, Cd, Cr, Mn, Pb, V i Zn) w mchach (*Hylocomium splendens*, *Pleurozium schreberi*, *Eurhynchium angustirete*) a ich zawartością w igłach świerka pospolitego (*Picea abies*) i jałowca (*Juniperus communis*). W przypadku mchów wiadomo, że organizmy te są dobrymi wskaźnikami depozycji zanieczyszczeń ze środowiska atmosferycznego do ekosystemów. W badaniach tych drzewa iglaste wykazywały wielokrotnie niższe stężenia zakumulowanych metali ciężkich niż mchy zebrane w tej samej lokalizacji. Tylko w przypadku As, V i Mn stwierdzono istotne korelacje między ich koncentracją w igłach świerka a w mchach. Badacze zwrócili również uwagę na problem wypłukiwania części zanieczyszczeń z igieł przez opad atmosferyczny. Stwierdzono jednak, że drzewa iglaste potencjalnie mogą być wykorzystywane w biomonitoringu zanieczyszczeń powietrza metalami ciężkimi w przypadku, jeśli monitoring prowadzony jest w pobliżu źródeł emisji. W wielu pracach podkreśla się także, że liście drzew są w stanie wychwytywać zanieczyszczenia atmosferyczne i odgrywać szczególną rolę w obniżaniu poziomu drobnych cząstek respirabilnych o wysokim ryzyku, które mają potencjalne negatywne skutki dla środowiska i zdrowia ludzkiego (Tomašević i wsp. 2011). Liście drzew działają jak naturalny filtr usuwający znaczne ilości cząstek stałych (PM), a następnie poprawiają

jakość powietrza na zanieczyszczonym obszarze. Ponadto inne części drzew, takie jak kora i igły, absorbują toksyczne metale i inne zanieczyszczenia powietrza (Alahabadi i wsp. 2017). W ostatnich latach drzewa były też często wykorzystywane do biomonitoringu zanieczyszczeń metalami w środowisku miejskim (Solgi i wsp. 2020).

Aboal i wsp. (2004) podobnie jak Ceburnis i Steinnes (2000) również stwierdzili, że organy asymilacyjne drzew – liście dębu (*Quercus robur*) oraz igły sosny (*Pinus pinaster*) są słabszymi bioindykatorami depozycji zanieczyszczeń niż mchy. Zwrócono jednak uwagę, że badania z wykorzystaniem aparatu asymilacyjnego drzew (prowadzone na czystych obszarach) w celach biomonitoringu metali ciężkich dostarczają informacji odnośnie tła zanieczyszczenia powietrza, co może być przydatne, jeżeli w przyszłości dany obszar zostanie poddany emisjom atmosferycznym. Badania tego typu, z wykorzystaniem igieł jodły (*Abies alba*) przeprowadzili Gandois i Probst (2012) w Pirenejach, gdzie stwierdzono, że część metali (Fe, Cd i Cu), a przede wszystkim ołów, w znacznej ilości pochodziła z depozycji atmosferycznej. W przypadku ołowiu zawartość w woskach epikutylarnych tego pierwiastka było ponad dziesięciokrotnie większa niż we wnętrzu igieł, co wskazywało na antropogeniczne pochodzenie tego pierwiastka.

Mając powyższe na uwadze w niniejszej pracy postanowiono wykorzystać igły drzew w monitoringu depozycji metali ciężkich do ekosystemów w Beskidach. Dysponowano danymi z końca lat 90-tych odnośnie depozycji metali ciężkich na powierzchni igieł na powierzchniach w Brennej i Salmopolu znajdujących się w Beskidzie Śląskim oraz polskich parkach narodowych (Staszewski 2004). Stworzyło to możliwość porównania aktualnej depozycji tych pierwiastków do ekosystemów z danymi archiwalnymi.

4 Materiał i metody

4.1 Charakterystyka powierzchni badawczych

W celu realizacji podstawowych założeń badawczych wybrano dwanaście powierzchni na terenie lasów. Sześć z nich zlokalizowanych było w Beskidzie Śląskim na terenie Parku Krajobrazowego Beskidu Śląskiego (mapa 1), kolejne sześć w Beskidzie Żywieckim na obszarze Żywieckiego Parku Krajobrazowego (mapa 2). Zgodnie z wytycznymi ICP Forests (ICP Forests 2017b) powierzchnie badawcze, z których pobierano igły do analiz stanowiły kwadraty o powierzchni (0,25 ha) (każde stanowisko zlokalizowane w lasach zostało oznaczone słupkami w terenie). Powierzchnie zlokalizowane były w oddaleniu od zabudowy oraz dróg (<300m). Jedynymi lokalnymi źródłami emisji WWA w pobliżu miejsc poboru prób do badań mogło być spalanie biomasy w postaci resztek poźrębowych oraz w niewielkim stopniu emisje ze sprzętu przeznaczonego do pozyskiwania surowca drzewnego i jego zwózki. Stanowiska znajdowały się na różnych wysokościach nad poziomem morza oraz miały różną ekspozycję. Starano się, aby na obydwu badanych obszarach połowa powierzchni usytuowana była w dolinach a druga połowa na zboczach gór lub na grani (tabela 6).

Na dwóch stanowiskach - w Szczyrku w rejonie przełęczy Salmopolskiej (pow. Salmopol) oraz w Brennej w okolicach Wilczego Potoku (pow. Wilczy Potok) od początku lat 90-tych Instytut Ekologii Terenów Uprzemysłowionych realizował badania związane z monitoringiem monokultur świerkowych, podczas których analizowano między innymi zawartość metali ciężkich w glebie, skład mineralny igieł (wraz z zawartością metali ciężkich), zawartość pyłów zdeponowanych na powierzchni igieł oraz przeprowadzono analizę chemiczną pyłów. W związku z powyższym dwie powierzchnie założono w pobliżu wyżej wymienionych stanowisk.

Pobór prób oraz analizy chemiczne igieł zebranych z obszaru Beskidów wykonano w dwóch kolejnych latach. Dzięki temu możliwe było określenie zmienności depozycji zanieczyszczeń w czasie.

Dodatkowo wyznaczono trzy powierzchnie odniesienia, dzięki którym możliwe było wskazanie ilości i rodzaju zanieczyszczeń jakie mogą być deponowane w igłach badanych drzew w związku z emisjami pochodzącymi z różnych źródeł.

Dwie z nich znajdowały się na obszarze Beskidu Śląskiego w pobliżu lokalnych źródeł emisji, które najprawdopodobniej są głównym emitentem zanieczyszczeń

docierających do beskidzkich lasów. Pierwsza z nich - powierzchnia Droga ekspresowa - znajdowała się w pobliżu drogi wojewódzkiej nr 941 w odległości około 2 km od wjazdu do miejscowości Wisła. Analizy igieł drzew rosnących na jej obszarze posłużyły do charakterystyki zanieczyszczeń związanych z emisją komunikacyjną. Drugi punkt poboru igieł znajdował się w centrum Wisły- powierzchnia Wisła- w pobliżu zabudowań, które w okresie grzewczym emitują zanieczyszczenia związane ze spalaniem węgla i biomasy.

W drugim roku badań dodatkowo w celu porównania ilości i oszacowania pochodzenia zanieczyszczeń zatrzymywanych przez igły wybranych gatunków na obszarze wybranych parków krajobrazowych z zawartością zanieczyszczeń w igłach jaka występuje na obszarze silnie zurbanizowanym, zebrano igły w pobliżu stacji monitoringowej Wojewódzkiego Inspektoratu Ochrony Środowiska w Katowicach (powierzchnia Katowice).

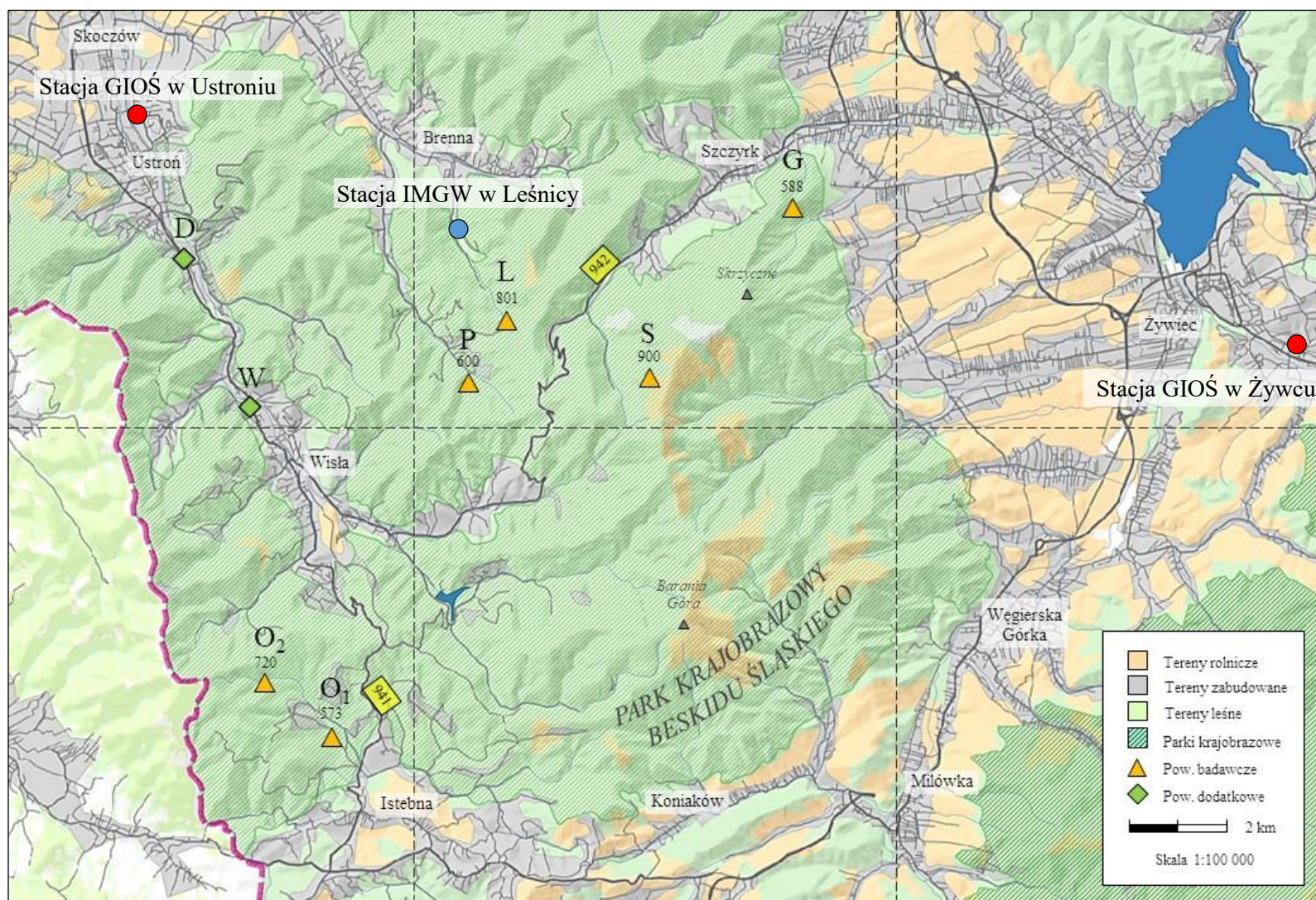
Krótką charakterystyką wszystkich powierzchni badawczych została przedstawiona w tabeli 6.

Tabela 6

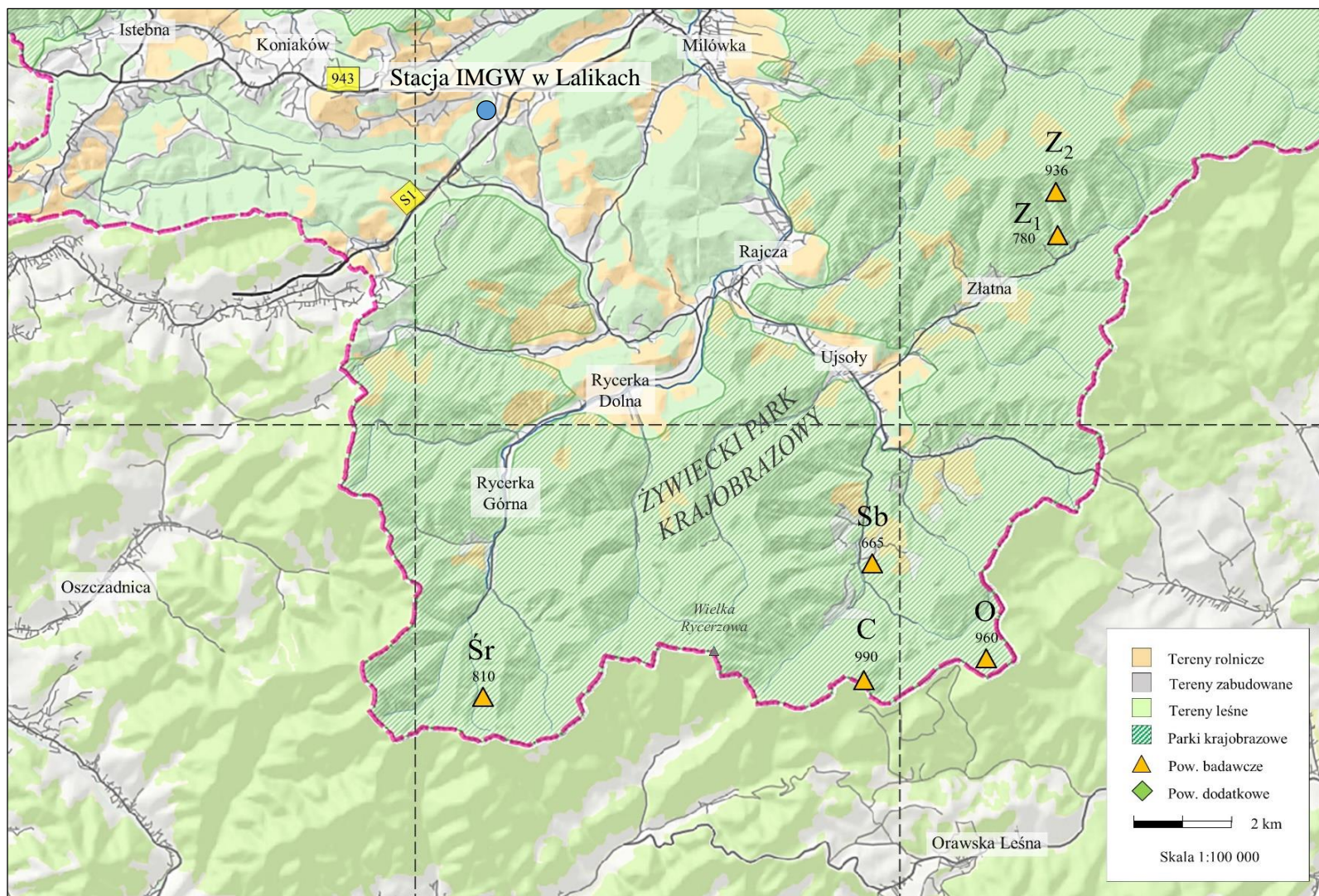
Punkty poboru materiału do badań.

Obszar	Nazwa powierzchni	Skrót	Wysokość [m n.p.m.]	Ukształt terenu	Eksp.	Najbliższe miejscowości (odległość [km]; kierunek)
Beskid Śląski	Godziszka	G	588	Dolina		Szczyrk (1,5;W), Żywiec (10;E), Bielsko Biała (15;N)
	Wilczy Potok ^a	P	600	Dolina		Brenna (2;N), Szczyrk (4;E), Wisła (6;S-W)
	Olza 1	O ₁	573	Dolina		Istebna (1,5;S), Wisła (5;N)
	Salmopol ^a	S	900	Zbocze	W	Szczyrk (3;N-E), Wisła (3;S-W), Żywiec (15;E)
	Leśnica	L	801	Grań		Brenna (2;N), Szczyrk (4;E), Wisła (6;S-W)
	Olza 2	O ₂	720	Zbocze	W	Istebna (1,5;S), Wisła (5;N)
Beskid Żywiecki	Złatna 1	Z ₁	780	Dolina		Ujsoły (2;S-W), Rajcza (4;N-W)
	Śrubita	Śr	810	Dolina		Rycerka Górna (6;N-E),
	Soblówka	Sb	665	Dolina		Ujsoły (7;N-W), Orawska Leśna (2;S)
	Złatna 2	Z ₂	936	Zbocze	SE	Ujsoły (2;S-W), Rajcza (4;N-W)
	Oszast	Os	960	Zbocze	NW	Ujsoły (6;N-W), Orawska Leśna (3;S)
	Cicha	C	990	Zbocze	E	Ujsoły (7;N-W), Orawska Leśna (2;S)
Pow. dodatkowe	Droga ekspres.	D	562	Dolina		Pobór igieł przy drodze na wjeździe do miasta Wisła
	Wisła	W	570	Dolina		Powierzchnia położona w centrum miejscowości Wisła
	Katowice	K	273			Stanowisko reprezentująca emisje na terenie miasta o przemysłowym charakterze

^a Stanowiska, na których od lat 90-tych Instytut Ekologii Terenów Uprzemysłowionych (IETU) prowadzi badania związane z monitoringiem metali ciężkich w środowisku



Mapa 1. Rozmieszczenie powierzchni - Beskid Śląski (nad znacznikami podano wysokość w metrach n.p.m.)
(opracowanie własne na podstawie podkładu OpenStreetMap).



Mapa 2. Rozmieszczenie powierzchni - Beskid Śląski (nad znacznikami podano wysokość w metrach n.p.m.)
(opracowanie własne na podstawie podkładu OpenStreetMap).

4.2 Dane pomiarowo - obserwacyjne dla badanego obszaru

Do orientacyjnej oceny ilości opadów oraz temperatury powietrza w okresie, w którym igły miały kontakt ze środowiskiem atmosferycznym (kwiecień 2016 – kwiecień 2018) i mogły zatrzymywać zanieczyszczenia, posłużono się danymi z wybranych stacji IMGW. Wybrano takie stacje, aby dysponowały zarówno danymi temperatury powietrza, jak i opadowymi. Jako stację reprezentatywną dla Beskidu Śląskiego wybrano stację w Brennej, dla Beskidu Żywieckiego stację w Lalikach.

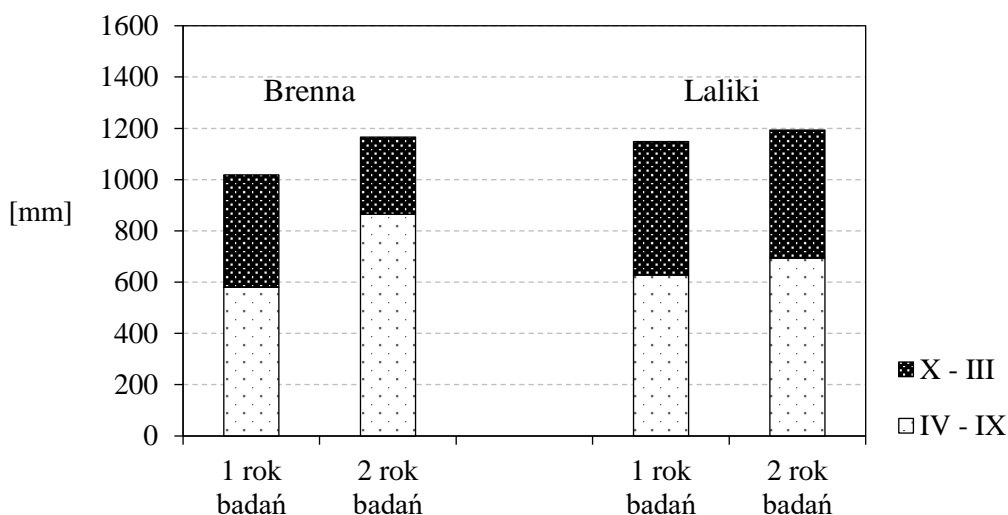
Dane dotyczące przeważających kierunków wiatru pochodziły ze stacji monitoringu zintegrowanego Instytutu Ekologii Terenów Uprzemysłowionych w Brennej Leśnicy znajdującej się kilkaset metrów od powierzchni Leśnica. Informacje o ilości zanieczyszczeń pyłowych pochodzą z 2 stacji monitoringowych Głównego Instytutu Ochrony Środowiska. Jedna z nich zlokalizowana jest w Ustroniu (Beskid Śląski), druga – w Żywcu (Beskid Żywiecki).

Na wykresie 2 możemy zauważyć, że drugi rok badań był bardziej obfity w opady. Większe różnice występowały w przypadku stacji w Brennej niż w Lalikach w szczególności w okresie od kwietnia do września (IV – IX), w którym igły 6-miesięczne mogły zatrzymywać analizowane zanieczyszczenia. Na stacji w Lalikach stwierdzono niższe temperatury niż na stacji w Brennej (wykres 3). Najcieplejszymi miesiącami w analizowanym okresie były maj, czerwiec i lipiec. Natomiast do najzimniejszych miesięcy należał styczeń i luty. Temperatury panujące w obydwu latach badań były zbliżone.

Udział poszczególnych wiatrów nie był jednakowy w poszczególnych okresach ekspozycji igieł na zanieczyszczenia (wykres 4). Zgodnie z danymi pochodzącymi ze stacji monitoringowej IETU w 1 roku badań w okresie wiosenno-letnim (od kwietnia do września) dominowały wiatry południowo-wschodnie (25%) oraz północno-zachodnie (ponad 20%). W drugim roku badań przeważały wiatry południowo-wschodnie i wschodnie. W okresie jesienno-zimowym w pierwszym roku badań (od października do końca marca) przeważały wiatry północno-zachodnie (ponad 25%), w drugim roku dominowały wiatry południowe (ponad 25%).

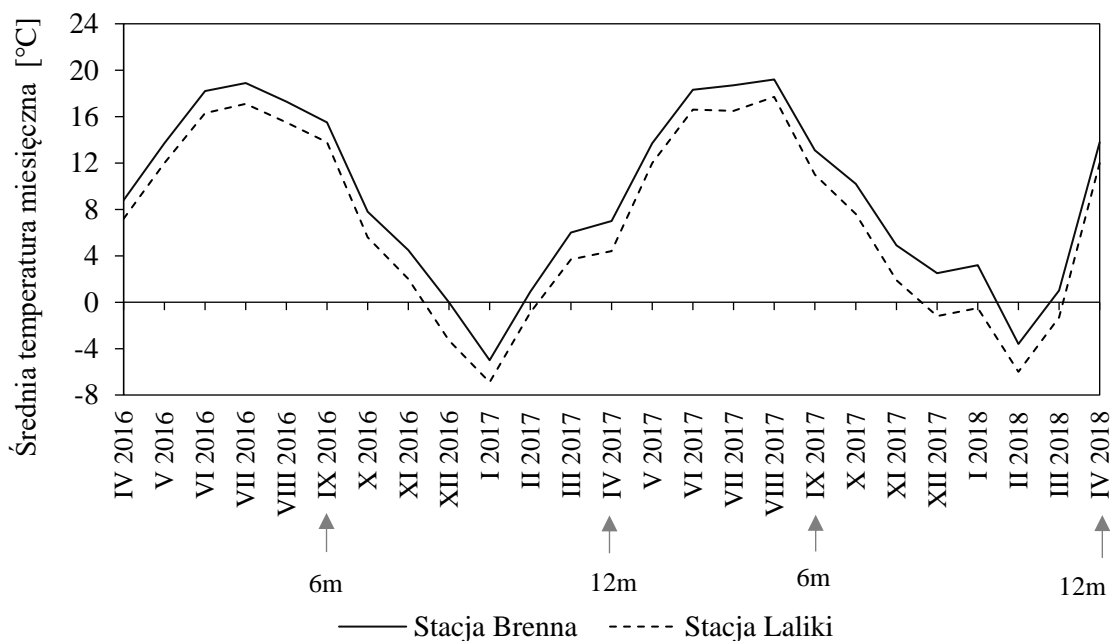
Na podstawie danych pochodzących z obu stacji monitoringowych można stwierdzić, że zarówno w Ustroniu, jak i Żywcu obserwowano się przekroczenie dopuszczalnego poziomu pyłów PM₁₀ w okresach jesienno-zimowych w obu latach

badań (wykres 5). W stacji monitoringowej w Ustroniu odnotowywano przekroczony poziom PM10 w okresie od grudnia 2016 do lutego 2017 roku oraz od listopada 2017 roku do kwietnia 2018 roku. W przypadku stacji monitorującej zlokalizowanej w Żywcu okres, w którym poziom PM10 był przekroczony był dłuższy i rozpoczynał się w październiku 2016 roku i trwał z przerwami do maja 2017 roku w 1 roku badań oraz od października 2017 roku do kwietnia 2018 roku w 2 roku badań.



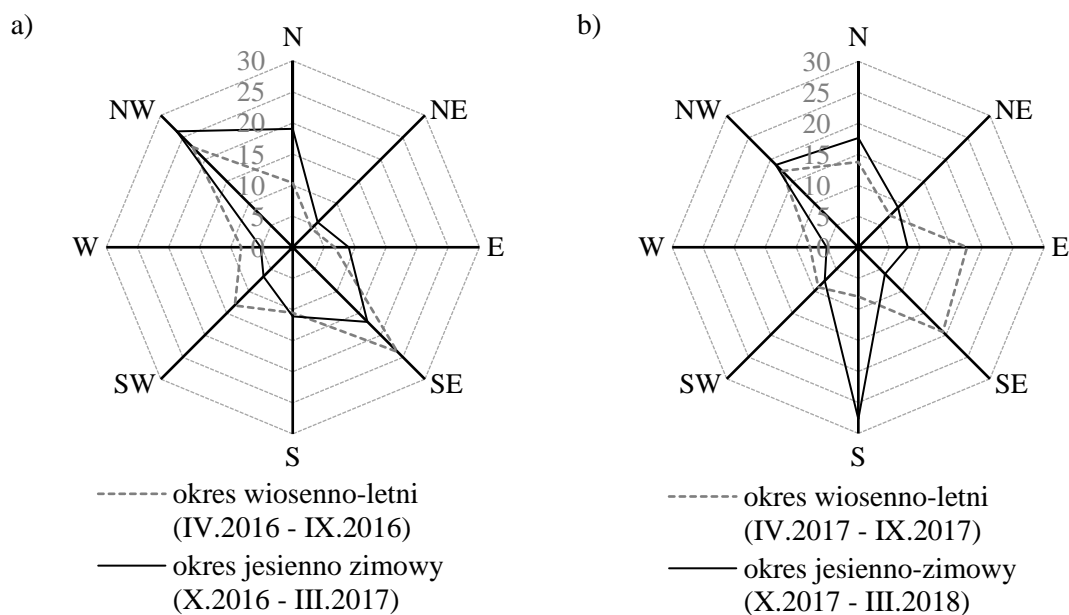
Wykres 2

Suma opadów [mm] na wybranych stacjach IMGW w 1 i 2 roku badań (Źródło danych: IMGW).



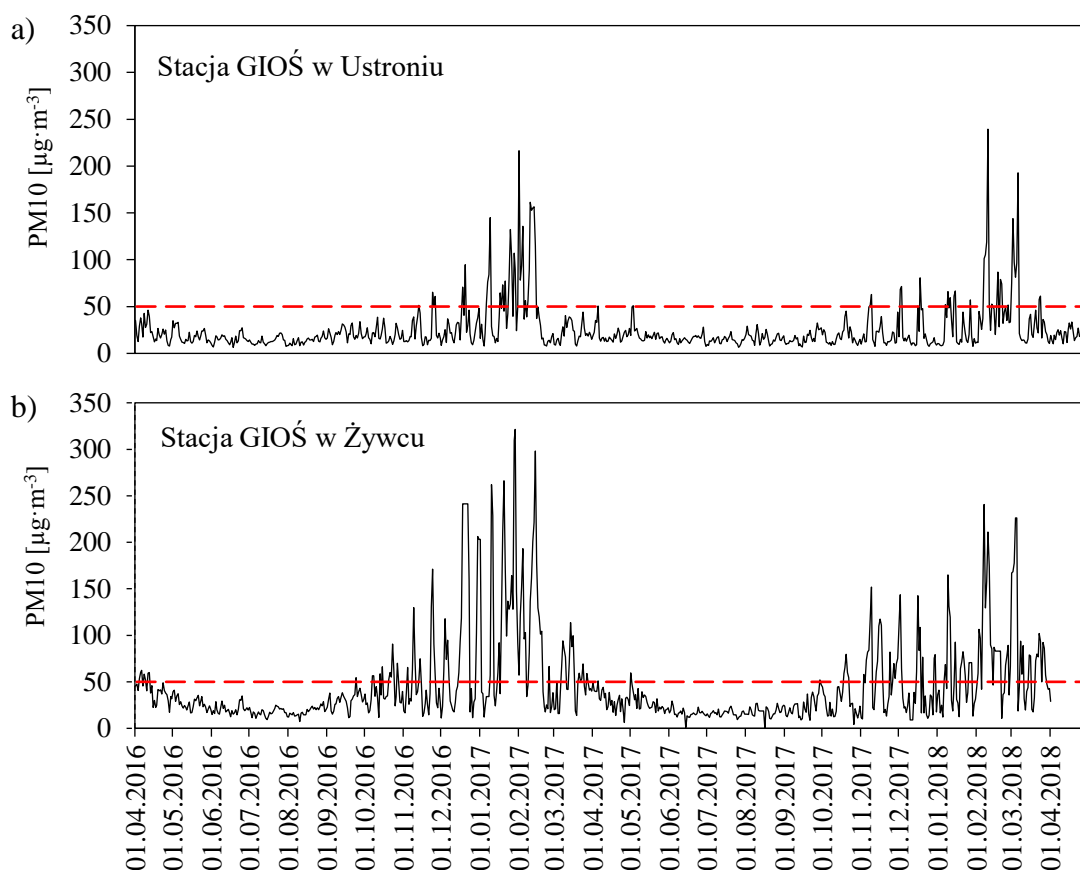
Wykres 3

Średnia miesięczna temperatura na wybranych stacjach IMGW. 6m – okres poboru igieł 6-miesięcznych, 12m - okres poboru igieł 12-miesięcznych (Źródło danych: IMGW).



Wykresy 4 a i b

Udział wiatrów [%] na stacji monitoringowej IETU w Brennej Leśnicy.



Wykresy 5 a i b

Zawartość pyłów PM10 w powietrzu na stacjach GIOŚ w Ustroniu (a) oraz w Żywcu (Źródło danych: GIOŚ). Poziom dopuszczalny dla pyłów PM10 ($50\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) zaznaczono czerwoną linią przerywaną. Lokalizacje wymienionych stacji zaznaczono na mapie

4.3 Pobór materiału do badań

W tabeli 7 podano okresy poboru materiału wraz z wykonywanymi oznaczeniami. Pierwszy rok badań obejmował dwa pobory igieł - wrzesień 2016 rok (igły 6-miesięczne) i kwiecień 2017 rok (igły 12-miesięczne). W drugim roku badań, podobnie jak w roku poprzednim, materiał zbierano dwukrotnie - we wrześniu 2017 roku (igły 6-miesięczne) oraz w kwietniu 2018 roku (igły 12-miesięczne). Na każdej z wytypowanych powierzchni pobrano gałązki z igłami z dziesięciu jodeł (*Abies alba* Mill.) oraz świerków (*Picea abies* L. Karst) i sporządzono próby zbiorcze (osobno dla każdego z gatunków). Zastosowana metodyka poboru igieł była zgodna z wytycznymi ICP Forests (International Co-operative Programme on Assessment and Monitoring of Air Pollution Effects on Forests) (ICP Forests 2017a). Następnie w ciemności i w warunkach chłodniczych (4°C) materiał roślinny przewożono do laboratorium i wykonywano odpowiednie oznaczenia (tabela 7).

Glebę do badań zbierano w kwietniu 2017 roku na wyznaczonych powierzchniach leśnych (kwadraty o powierzchni 50 x 50m), z których pobierano igły do badań. Do pobierania prób użyto laski glebowej (warstwa A). Z każdej powierzchni pobrano glebę z przynajmniej 20 punktów a następnie sporządzano próbę mieszaną.

Igły świerków rosnących na powierzchni w Katowicach zbierano w drugim roku badań.

Tabela 7

Okres poboru materiału do badań oraz wykonywane oznaczenia.

6-m – igły 6-miesięczne, 12m – igły 12-miesięczne (jednoroczne).

Pobierany materiał			Igły			Gleba
Wykonywane oznaczenia			- WWA - pyły - metale ciężkie w pyłach	- metale ciężkie w igłach ^a	- woski - LMA - kąty kontaktowe	- metale ciężkie (zawartość całkowita) ^a
Okres poboru	1 rok badań	IX. 2016	6m			
		IV. 2017	12m			x
	2 rok badań	IX. 2017 ^b	6m		6m	
		IV. 2018 ^b	12m	12m	12m	

^aanalizy nie dotyczyły powierzchni didatkowych (W, K, D), ^bpobór igieł na powierzchni w Katowicach. Igły z powierzchni w Wiśle (W) i przy drodze ekspresowej (D) pobierane były we wszystkich czterech okresach poboru.

4.4 Analizy fizykochemiczne

4.4.1 Określenie zawartości pyłów oraz wosków epikutykularnych w igłach

W celu oceny ilości zdeponowanych pyłów w woskach oraz zawartości wosków epikutykularnych świeże igły (10g) zostały potraktowane dichlorometanem (CH_2Cl_2) przez 15s według metodyki Cape'a i wsp. (1989). Następnie uzyskany roztwór przepuszczono przez wcześniej wysuszone i zważone sączi o średnicy porów $0,2\mu\text{m}$. W dalszej kolejności sączi ponownie wysuszono i zważono. Przesącz z woskami przeniesiono do wcześniej zważonych aluminiowych pojemników i pozostawiono do odparowania. Następnie pojemniki zostały ponownie zważone. W celu określenia suchej masy, igły po przepłukaniu dichlorometanem zostały wysuszone w cieplarni ($T=100^\circ\text{C}$, 7 dni) a następnie określono ich suchą masę. Zawartość pyłów zdeponowanych w woskach epikutykularnych wyrażono w mikrogramach pyłu na kilogram suchej masy igieł [$\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ s. m.]. Zawartość wosków podano w procentach suchej masy igieł [% s. m.]. Pomiary wykonano w trzech powtórzeniach.

4.4.2 Oznaczenia metali ciężkich w pyłach zdeponowanych na powierzchni igieł

Sączi z zanieczyszczeniami pyłowymi poddano mineralizacji w stężonym HNO_3 . Zawartość Zn, Pb, Cd, Cu i Ni oznaczono metodą atomowej spektrometrii emisyjnej ze wzbudzeniem w plazmie indukcyjnie sprzężonej (ICP-OES). Zawartość As oznaczono metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej z generowaniem wodorków (HGAAS). Wszystkie pomiary wykonano w trzech powtórzeniach.

4.4.3 Określenie zawartości metali ciężkich w igłach

Igły obydwu gatunków suszono przez siedem dni w temperaturze 100°C . W dalszej kolejności suche igły poddano mineralizacji w piecu mikrofalowym z zastosowaniem mieszaniny kwasów HClO_4 i HNO_3 (1:4). Zawartość Zn, Pb, Cd, Cu i Ni oznaczono metodą atomowej spektrometrii emisyjnej ze wzbudzeniem w plazmie indukcyjnie sprzężonej (ICP-OES). Zawartość As oznaczono metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej z generowaniem wodorków (HGAAS). Wszystkie pomiary wykonano w trzech powtórzeniach.

4.4.4 Oznaczenia zawartości WWA w igłach

Świeże igły oddzielono od gałązek z wykorzystaniem ciekłego azotu. Następnie zamrożone igły zhomogenizowano i suszono w temperaturze około 4°C do uzyskania suchej masy. Ekstrakcję próbek roślinności przeprowadzono przy użyciu dichlorometanu, stosując automatyczny ekstraktor ASE ($T = 100^{\circ}\text{C}$, $p = 10\text{ Mpa}$). Dalsze oczyszczanie przeprowadzono za pomocą chromatografii kolumnowej (Florisil). Analizę zawartości WWA w materiale roślinnym przeprowadzono metodą chromatografii cieczowej (Hewlett Packard HPLC 1050) z detektorem fluorescencyjnym. Analizy przeprowadzono przy użyciu kolumny chromatograficznej Bakera - BAKERBOND PAH-16 Plus ($250 \times 3\text{ mm}$, $5\text{ }\mu\text{m}$). Temperatura kolumny była izotermiczna przy 27°C . Zastosowano następujący gradient eluentów (metanol/woda): 0–6 min, 75% metanol; 6–30 minut, 100% metanol (przepływ $0,5\text{ ml/min}$). Do oznaczenia analizowanych związków zastosowano następujące parametry wykrywania: 218/332 nm przed fenantrenem, po 7,25 min 260/420 nm; przed benzo [b] fluorantem, po 12,5 min 290/420 nm; po 22 minutach indeno [123-cd] piren 248/500 nm. Identyfikacji związków dokonano przez porównanie ich czasów retencji z wartościami uzyskanymi z mieszaniny PAH Supelco 610 – M (Wild i wsp. 1992). Do serii próbek dodano ślepe próbki i próbki roślin wzmocnione znaną ilością WWA, aby określić stopień odzysku. Wszystkie użyte odczynniki były czystości analitycznej. Analizy ślepych prób przeprowadzono dla co ósmej próby. Stężenie WWA we wszystkich wartościach ślepych było poniżej granicy wykrywalności. Wyniki odzyskiwania wahały się między 81 a 96%.

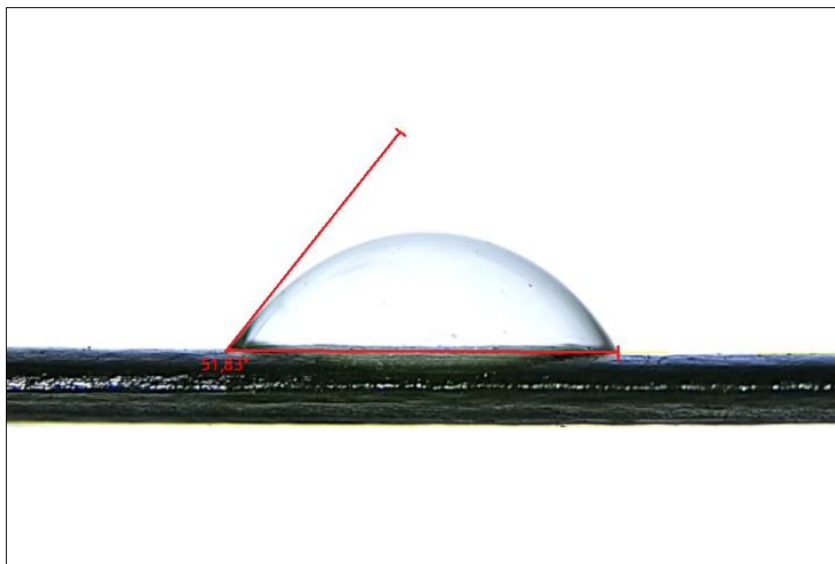
4.4.5 Zawartość metali ciężkich w glebie

Glebę suszono w temperaturze pokojowej i przesiano (sito o średnicy oczek 2mm). Następnie oznaczono ilość pierwiastków metalicznych w glebie po mineralizacji wodą królewską za pomocą spektrometrii mas sprzężonej z plazmą wzbudzaną indukcyjnie (ICP/MS). Zawartość arsenu oznaczono za pomocą absorpcyjnej spektrometrii atomowej z generowaniem wodorków (HGAAS).

4.5 Pomiary kątów kontaktowych

Na każdej powierzchni wybrano losowo po 6 drzew z każdego gatunku a następnie pobrano igły ze środkowej części gałązek. Przy użyciu binokularu i goniometru określono wartość kątów kontaktowych dla każdego z drzew, nanosząc na powierzchnię 30 losowo

wybranych igieł 10µl wody destylowanej i mierząc kąt jaki tworzy powierzchnia igły z powierzchnią kropli (Cape 1983) (zdjęcie 1). W sumie uzyskano wartości kątów kontaktowych dla 72 drzew każdego z gatunków.



Zdjęcie 1

Przykładowe pomiar kąta kontaktowego igły jodły (*Abies alba*) (fot. własna).

4.6 Pomiar stosunku masy do powierzchni igieł (LMA)

Pomiaru stosunku masy do powierzchni igieł (LMA) dokonano w oparciu o metodę zastosowaną przez Enrique i wsp. (2016). Na każdej powierzchni wybrano losowo po 6 drzew z każdego gatunku a następnie pobrano igły ze środkowej części gałązek. W dalszej kolejności przy wykorzystaniu skanera i programu komputerowego Image Pro Plus (wersja 2.0.) określono powierzchnię 20 igieł każdego z drzew. Następnie igły suszono przez 48 godzin w temperaturze 70°C i zważono. Stosunek masy do powierzchni igieł (LMA) dla każdego z drzew wyrażono w $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$. W sumie uzyskano w wartości LMA dla 72 drzew każdego z gatunków.

4.7 Metody statystyczne i obliczeniowe

Statystyczna analiza wyników

Uzyskane wyniki poddano analizie statystycznej z wykorzystaniem programu STATISTICA v 13.1 PL. Podstawowe opracowanie wyników obejmowało obliczanie średnich, wariancji oraz odchyłeń standardowych. W celu określenia, czy różnice między porównywanymi danymi były istotne przy zadanym współczynniku istotności ($p < 0,05$)

posłużono się analizą wariancji ANOVA (w przypadku porównywania dwóch zbiorów danych wykonywano test t-Studenta). Przed analizą wykonywano test Shapiro-Wilka w celu sprawdzenia normalności rozkładu, oraz test jednorodności wariancji Levene'a. W przypadku kiedy wariancje nie były jednorodne stosowano poprawkę Welcha. Analizę wariancji wykonywano w przypadku gdy dane miały rozkład normalny i jednorodne wariancje. Jako testów *post hoc* użyto testów Tukey'a.

Współczynnikami korelacji r Pearsona posłużono się celem sprawdzenia zależności między wybranymi zmiennymi.

W celu wyselekcjonowania powierzchni podobnych pod kątem depozycji 15 WWA w igłach badanych gatunków posłużono się metodą analizy skupień. Do grupowania obiektów (powierzchni) posłużono się metodą Ward'a a przy formowaniu skupień posłużono się odległością euklidesową. Wyniki przedstawiono w postaci dendrogramów.

Drugą metodą, którą posłużono się w celu wyodrębnienia podobnych powierzchni pod kątem podobieństwa profilu WWA w igłach wybranych gatunków była analiza głównych składowych (PCA). Analizę PCA wykonano w oparciu o macierz korelacji.

Potencjał kancerogeny

Wartość potencjałów kancerogeny (CP) (Mętrak i wsp. 2016) dla igieł drzew, pochodzących z poszczególnych powierzchni, uzyskano korzystając ze wzoru (1). Do obliczeń przyjęto następujące wartości współczynników równoważności toksycznej (TEF - *ang. Toxic Equivalence Factor*), świadczących o potencjale kancerogenym względem benzo(a)pirenu, dla analizowanych związków: BaA – 0,1; Chr – 0,01; BghiP – 0,01; DahA – 1,0; BbF – 0,1; BkF – 0,1, BaP – 1,0; IcdP – 0,1 (EPA 2012).

$$(1) CP = \sum (C_i \times TEF_i)$$

gdzie:

C_i – zawartość danego związku (i-tego) z grupy WWA o charakterze kancerogenym [$\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$ s.m.],

TEF_i – współczynnik równoważności toksycznej danego (i-tego) związku z grupy WWA względem BaP.

Wskaźnik MAI

W celu porównania badanych gatunków pod kątem potencjału do gromadzenia metali ciężkich w igłach posłużono się wskaźnikami MAI (*ang. Metal Accumulation Index*) (Hu i wsp. 2014). Przy jego obliczaniu brano pod uwagę liczbę pierwiastków i sumę średnich wartości zakumulowanych pierwiastków podzieloną przez odchylenie standardowe. Wartości MAI obliczano korzystając ze wzoru (2).

$$(2) \text{ MAI} = \frac{1}{N} \sum \frac{\bar{x}_i}{\delta x_i}$$

gdzie:

N – ilość oznaczanych metali ciężkich,

\bar{x}_i – średnia zawartość wybranego (i-tego) metalu w igłach wybranego gatunku,

δx_i – odchylenie standardowe z zawartości wybranego (i-tego) metalu w igłach.

Mapy zawartości zanieczyszczeń

W celu oszacowania zróżnicowania depozycji zanieczyszczeń w igłach jodły oraz świerka na obszarze Beskidu Śląskiego i Żywieckiego sporządzono mapy, na których zaznaczono powierzchnie badawcze wraz z powierzchniami odniesienia a za pomocą skali barwnej przedstawiono zawartość wybranych zanieczyszczeń w aparacie asymilacyjnym jodły oraz świerka. Kolorem szarym oznaczono tereny zabudowane, za pomocą linii ciągłych oznaczono drogi wojewódzkie oraz powiatowe. Do wykonania map wykorzystano oprogramowanie QGIS 3.4 (Madeira).

Oszacowanie liczby obiektów – dróg i zabudowań wokół powierzchni badawczych

W celu określenia potencjalnej emisji na obszarze wokół powierzchni badawczych oszacowano ilość zabudowy mieszkaniowej (przybliżając tym samym emisję powierzchniową) oraz długości dróg (szacując w ten sposób emisję o liniową). Przyjęto założenie, że potencjalna emisja na obszarach wokół powierzchni, z których pobierano igły, była tym większa im większa była ilość obiektów mogących emitować zanieczyszczenia. Otrzymane wyniki posłużyły na dalszym etapie do analiz korelacyjnych.

Należy podkreślić, że nie dysponowano danymi odnośnie emisji zanieczyszczeń powietrza z wyżej wymienionych źródeł ani wystarczającą ilością danych ze stacji

monitoringowych (ze względu na ich niewielką ilość na badanym obszarze). Skomplikowane procesy związane z przemieszczaniem się zanieczyszczeń, wpływem warunków atmosferycznych oraz ukształtowania terenu na ich depozycję w ekosystemach leśnych zostały pominięte ponieważ nie były przedmiotem niniejszej rozprawy. Prezentowane analizy są próbą wyjaśnienia w możliwie najprostszy sposób otrzymanych wyników odnośnie zawartości zanieczyszczeń atmosferycznych zatrzymanych przez igły.

Do obliczeń wykorzystano program QGis 3.4 (Madeira). W pierwszej kolejności wyznaczono obszary buforowe o promieniu 2,0 km w przestrzeni wokół powierzchni badawczych. W obliczeniach korzystano z zasobów OpenStreetMap. Po wczytaniu zasobu na podstawie podkładu ortofotomapy Google dodatkowo sprawdzano czy zaklasyfikowane obiekty mają charakter emitorów. Obiekty typu garaże i hale magazynowe (nieposiadające komina) oraz drogi leśne - odrzucono. Następnie w każdym buforze określono ilość zabudowań (w większości domów jednorodzinnych posiadających kominy). W przypadku dróg utwardzonych określono ich długość.

Oszacowanie odległości powierzchni badawczych od emitorów – dróg i zabudowań – wskaźniki BTD i RTD

Podjęto również próbę wyjaśnienia otrzymanych wyników odnośnie ilości zatrzymanych zanieczyszczeń przez igły za pomocą wskaźników określających odległość potencjalnych źródeł zanieczyszczeń powietrza o charakterze lokalnym – dróg i zabudowań – od powierzchni badawczych.

1. BTD – (ang. *Building's Total Distance*) sumaryczna odległość powierzchni badawczej od budynków (emitorów powierzchniowych),
2. RTD – (ang. *Road's Total Distance*) sumaryczna odległość powierzchni badawczej od dróg (emitorów liniowych).

Metodę określenia ilości zabudowań i długości dróg w odległości do 2,0 km od wyznaczonych powierzchni badawczych podano w poprzednim akapicie. W przypadku zabudowy mieszkaniowej (emitorów powierzchniowych) w pierwszej kolejności dokonano przekształcenia obiektów przedstawiających zabudowania - poligonów (ang. *polygons*) - na centroidy. Każdą z centroidów traktowano jako odrębny emitor (e_i). Następnie określono odległości (d_i) utworzonych emitorów od środka powierzchni badawczych.

W przypadku źródeł liniowych (dróg) w pierwszej kolejności dokonano konwersji obiektów reprezentujących drogi - linii (ang. *lines*) - na punkty (ang. *points*) umieszczając je w regularnych odstępach (co 100m) wzdłuż każdej ze ścieżek. Następnie postępowano podobnie jak w przypadku zabudowań określając odległość (d_i) utworzonych punktów (e_i) od środka powierzchni badawczych. Analizę wykonywano za pomocą programu QGis 3.4 (Madeira).

Po wykonaniu obliczeń dla każdej powierzchni wyznaczono wskaźniki BTD i RTD posługując się wzorem 4, określające sumę odwrotności odległości poszczególnych typów emitorów – dróg i zabudowań - od powierzchni badawczych (rycina 2 i 3).

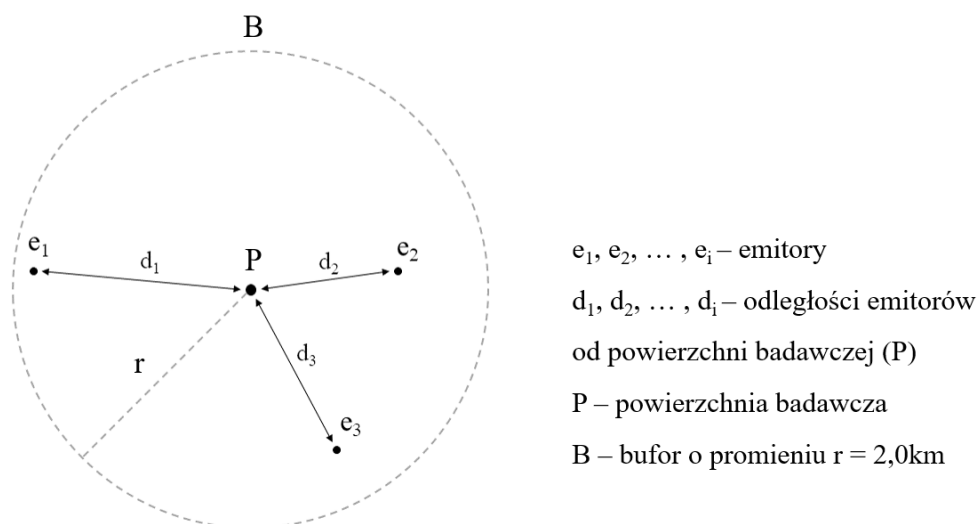
$$(4) \text{ BTD/RTD} = \sum \frac{1}{d_i}$$

gdzie:

BTD/RTD – sumaryczna odległość powierzchni badawczych od źródeł powierzchniowych (budynków)/ sumaryczna odległość powierzchni badawczych od źródeł liniowych (dróg),

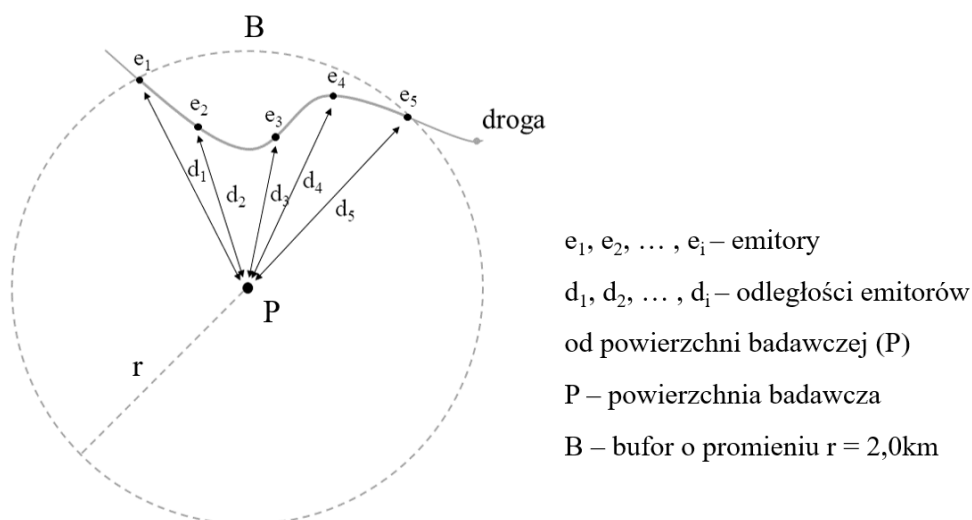
d_i – odległość i-tego emitora od powierzchni badawczej [km].

Wysokie wartości proponowanych wskaźników dla wybranej powierzchni świadczą o bliskim położeniu wyszczególnionych typów emitorów względem jej środka. Należy jednak zaznaczyć, że parametrem, który również ma wpływ na wartości zaproponowanych wskaźników - BTD i RTD - jest ilość emitorów (w przypadku dróg ich długość, a w przypadku zabudowań ich liczba). Jednak przy zbliżonej ilości emitorów danego typu w zadanej przestrzeni buforowej wokół powierzchni, czynnikiem decydującym, wpływającym na wartość wskaźnika będzie ich odległość od środka powierzchni.



Rycina 2

Metodyka obliczania wskaźnika BTI. W pierwszej kolejności określano liczbę zabudowań (e_i). Następnie, obliczano odległość (d_i) każdego z budynków od środka wybranej powierzchni badawczej. Następnie obliczono wskaźnik DB stanowiący sumę odwrotności odległości budynków (emitatorów powierzchniowych) od powierzchni badawczej (wzór 4).



Rycina 3

Metodyka obliczania wskaźnika RTI. W przypadku emitatorów liniowych (dróg), w pierwszej kolejności dokonano ich przekształcenia z obiektów typu linie (ang. *lines*) na punkty (ang. *points*). Następnie mierzono odległości (d_i) utworzonych punktów od środka powierzchni badawczej (P). W dalszej kolejności obliczano wskaźnik DR stanowiący sumę odwrotności odległości utworzonych punktów od powierzchni (wzór 4).

5 Wyniki

5.1 Porównanie zawartości WWA i metali ciężkich w igłach w Beskidzie Śląskim i Beskidzie Żywieckim

5.1.1 Porównanie zawartości WWA

W tabelach 8 i 9 oraz na wykresach 6: a- d i 7: a- d przedstawiono porównanie zawartości 15 WWA w igłach jodły w obydwu latach badań. W tabelach 10 i 11 oraz na wykresach 8: a- d i 9: a- d przedstawiono dane dla świerka. Dla przejrzystości danych w tabelach powierzchnia Droga ekspresowa (D) została oznakowana jako: Droga.

Zawartość WWA w igłach jodły - igły 6-miesięczne

W przypadku igieł 6-miesięcznych zarówno w pierwszym, jak i w drugim roku badań profil WWA oznaczanych w igłach jodły był podobny u drzew rosnących na obydwu badanych obszarach. Przeważającą pulę WWA stanowiły związki lotne (2- i 3-pierścieniowe). Podobnie u jodeł rosnących w pobliżu Drogi ekspresowej (D) i w miejscowości Wisła (W), węglowodory 2- i 3-pierścieniowe stanowiły większość spośród wszystkich oznaczonych WWA.

Udział węglowodorów występujących przeważnie w postaci związanej z cząstkami stałymi (5- i 6-pierścieniowe) na wszystkich powierzchniach badawczych wynosił poniżej 10% (tabela 8).

W drugim roku badań w 6-miesięcznych igłach jodeł stwierdzono istotnie wyższą zawartość naftalenu, fluoranu, fenantrenu i antracenu, sumy lotnych WWA (2- i 3-pierścieniowych) oraz sumy 15 WWA u drzew rosnących na obszarze Beskidu Śląskiego w porównaniu z jodłami pochodzącymi z Beskidu Żywieckiego. W przypadku fluorenu jego zawartość w igłach w Beskidzie Śląskim ($41 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1} \text{ s.m.}$) była blisko dwukrotnie wyższa w stosunku do jego ilości w igłach drzew rosnących w Beskidzie Żywieckim ($22 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1} \text{ s.m.}$). U jodeł rosnących w Beskidzie Śląskim stwierdzono o ponad 50% większą zawartość 15 WWA w igłach ($234 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1} \text{ s.m.}$) w stosunku do Beskidu Żywieckiego ($153 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1} \text{ s.m.}$) (tabela 8).

Nie stwierdzono istotnych statystycznie różnic wartości indeksu kancerogennego (CP) pomiędzy Beskidem Śląskim (CP= 1,2 i 2,4 odpowiednio pierwszy i drugi rok badań) a Beskidem Żywieckim (CP = 1,1 i 1,9 odpowiednio pierwszy i drugi rok badań (tabela 8). Wartości te były niższe od uzyskanych dla 6-miesięcznych igieł jodeł

rosnących na powierzchni w pobliżu Drogi ekspresowej (D), w Wiśle (W) oraz o blisko 20-krotnie mniejsze niż na powierzchni w Katowicach (K) ($CP = 38$) (tabela 8).

Zawartość WWA w igłach jodły - igły 12- miesięczne

W 12-miesięcznych igłach *Abies alba* stwierdzono większą zawartość oznaczanych WWA w stosunku do igieł 6-miesięcznych, które były krócej ekspozycyjne na zanieczyszczenia jednak, podobnie jak u igieł 6-miesięcznych, przeważającą pulę WWA stanowiły związki lotne (2- i 3-pierścieniowe). Najmniejszą ilość odnotowano w przypadku WWA, które występują w powietrzu przeważnie w postaci związanej z cząsteczkami stałymi (5- i 6-pierścieniowych).

Uzyskane wyniki dla obydwu partii Beskidów pokazują, że podobnie jak w przypadku igieł 6-miesięcznych, spośród wszystkich badanych WWA, naftalen był węglowodorem, którego zawartość w igłach była największa. Zawartość naftalenu była istotnie wyższa w igłach pochodzących z Beskidu Śląskiego ($94 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1} \text{ s.m.}$ i $90 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1} \text{ s.m.}$ odpowiednio w pierwszym i drugim roku badań) w porównaniu z jego ilością w igłach drzew rosnących na powierzchniach w Beskidzie Żywieckim ($63 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1} \text{ s.m.}$, $69 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1} \text{ s.m.}$ odpowiednio w pierwszym i drugim roku badań). W drugim roku badań stwierdzono także istotnie wyższą zawartość acenaftenu ($20 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1} \text{ s.m.}$) w igłach zbieranych na powierzchniach w Beskidzie Śląskim w stosunku do Beskidu Żywieckiego ($12 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1} \text{ s.m.}$).

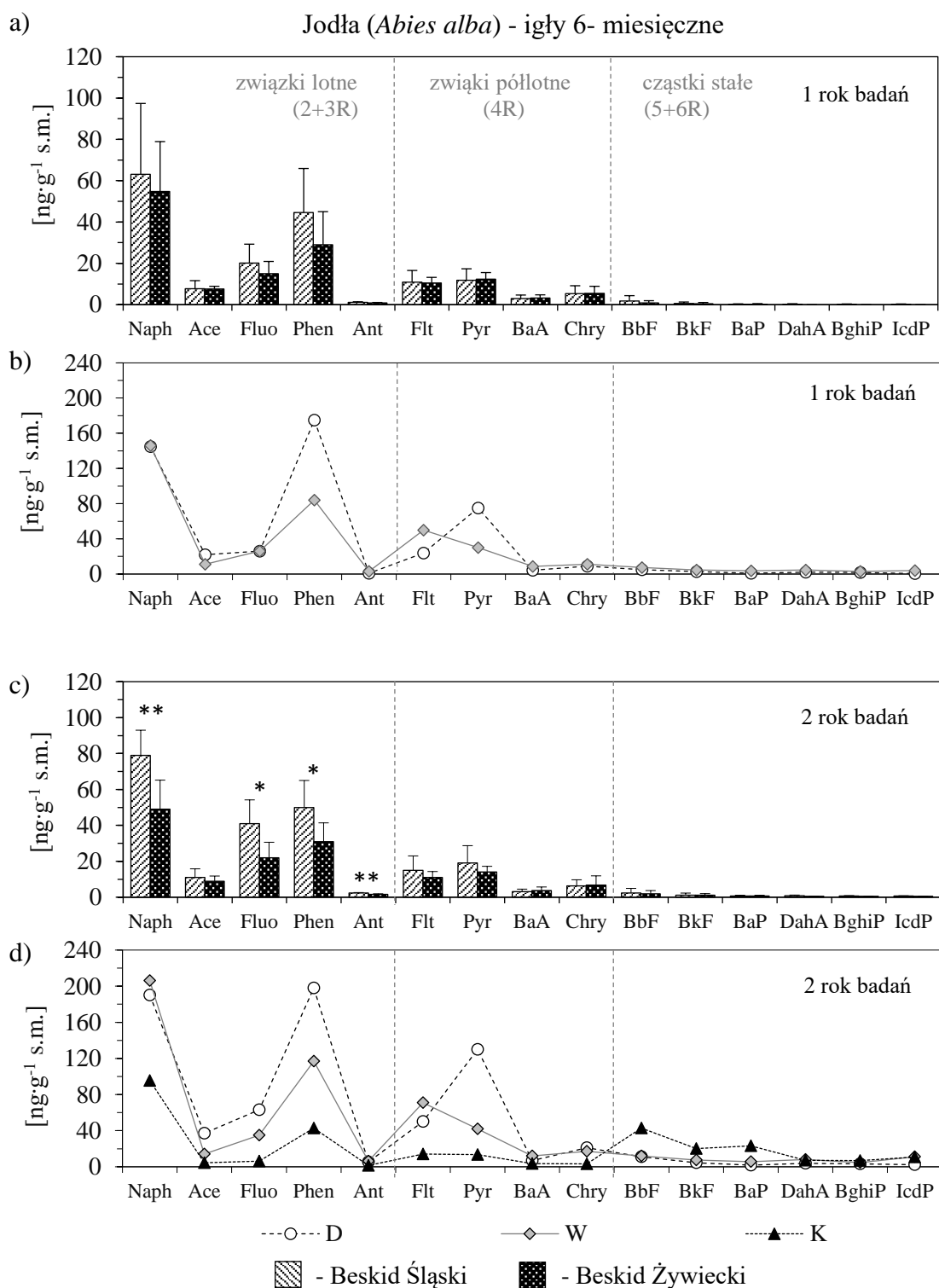
Porównując całkowitą zawartość 15 WWA między wybranymi obszarami stwierdzono o ponad 25% większą ich zawartość w igłach jodeł rosnących na powierzchniach zlokalizowanych w Beskidzie Śląskim ($372 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1} \text{ s.m.}$) w porównaniu z igłami jodeł zebranymi na obszarze Beskidu Żywieckiego ($293 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1} \text{ s.m.}$). Podobna zależność odnotowano dla sumy lotnych WWA (2- i 3-pierścieniowych).

Profil WWA na powierzchniach znajdujących się w pobliżu Drogi ekspresowej (D) oraz w centrum Wisły (W) był zbliżony do powierzchni zlokalizowanych w parkach krajobrazowych i odznaczał się mniejszą zawartością węglowodorów 5- i 6-pierścieniowych w stosunku do węglowodorów 2-, 3- i 4-pierścieniowych (wykres 8c i d). Z kolei w Katowicach stwierdzono znaczny udział węglowodorów 5- i 6-pierścieniowych (tabela 9).

Warto zwrócić uwagę na przewagę fluorantenu nad pirenem w przypadku miejscowości Wisła (W) oraz u pozostałych powierzchni leśnych i na odmienny stosunek

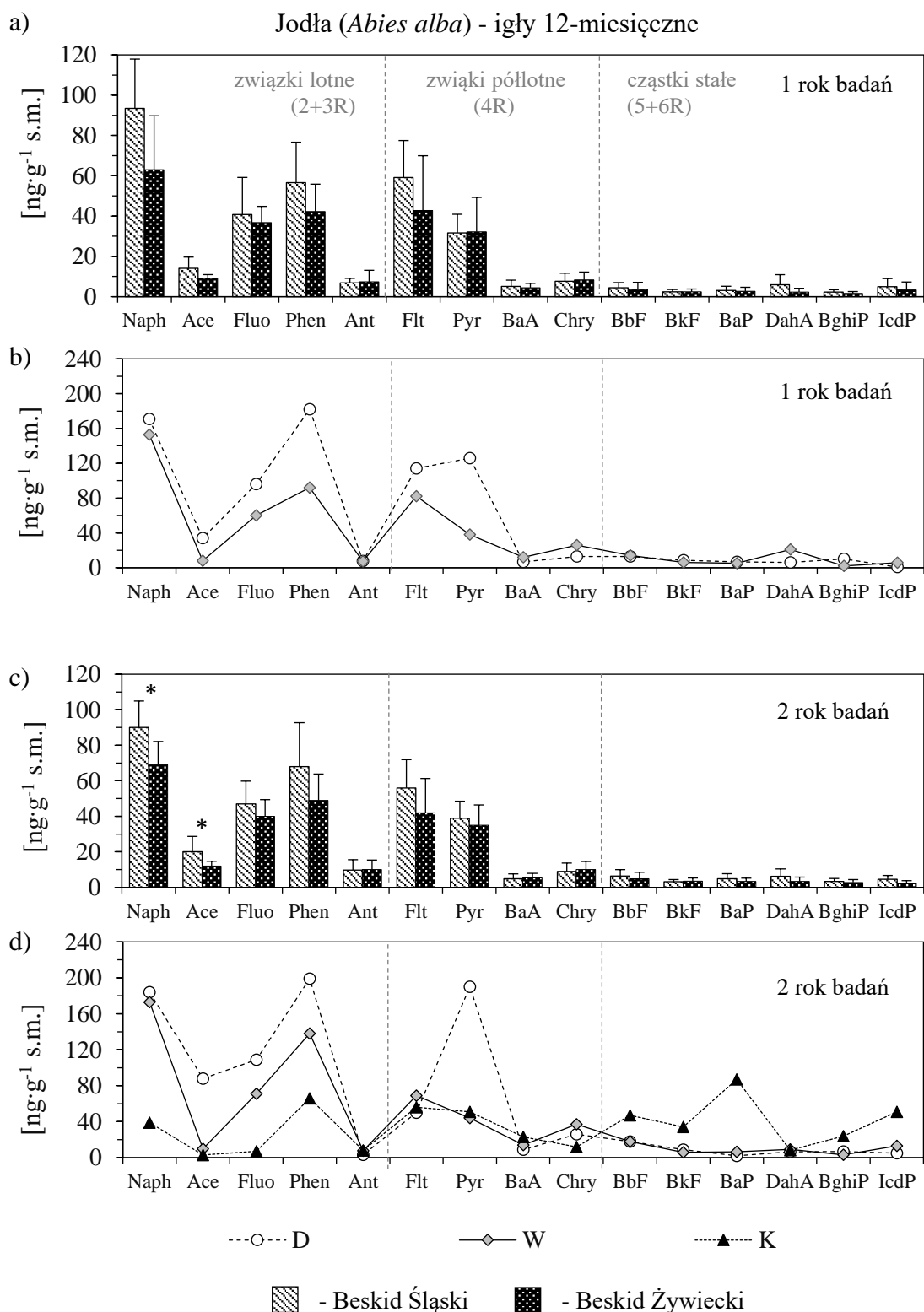
omawianych izomerów, który stwierdzono dla powierzchni zlokalizowanej przy drodze ekspresowej (D).

Podobnie jak w przypadku igieł 6-miesięcznych nie stwierdzono istotnych statystycznie różnic wartości CP pomiędzy Beskidem Śląskim ($CP = 11,4$ i $13,7$ odpowiednio w pierwszym i drugim roku badań) a Beskidem Żywieckim ($CP = 6,6$ i $8,8$ odpowiednio pierwszym i drugim roku badań) (tabela 8). Uzyskane wartości były niższe od otrzymanych dla powierzchni odniesienia – D, W i K (tabela 9).



Wykresy 6a- d

Zawartość 15 WWA [$\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ s.m.] w 6- miesięcznych igłach jodły (*Abies alba*) w pierwszym i drugim roku badań (śr. \pm odch. st.) (test t-studenta, * $p<0,05$, ** $p<0,01$, *** $p<0,001$). D - powierzchnia w pobliżu drogi ekspresowej, W - powierzchnia w miejscowości Wisła, K – powierzchnia w Katowicach. Podział na związki wchodzące głównie w skład fazy gazowej, związki półlotne i związane głównie z cząstkami stałymi za Paris i wsp. (2018).



Wykresy 7a- d

Zawartość 15 WWA [$\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ s.m.] w 12-miesięcznych igłach jodły (*Abies alba*) w pierwszym i drugim roku badań (śr. \pm odch. st.) (test t-studenta, * $p<0,05$, ** $p<0,01$, *** $p<0,001$). D - powierzchnia w pobliżu drogi ekspresowej, W - powierzchnia w miejscowości Wisła, K – powierzchnia w Katowicach. Podział na związki wchodzące głównie w skład fazy gazowej, związki półlotne i związane głównie z cząstkami stałymi za Paris i wsp. (2018).

Tabela 8

Zawartość WWA [$\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ s.m.] oraz indeksy CP uzyskane dla 6-miesięcznych igieł jodły (*Abies alba*) (średnia \pm odch. standardowe). Małymi literami oznaczono różnice pomiędzy obszarami badawczymi, dużymi - różnice pomiędzy kolejnymi latami badań (test t-Studenta, $p < 0,05$, $n=6$).

Jodła (<i>Abies alba</i>) Igły 6-miesięczne	Średnie dla pow. w lasach		Powierzchnie odniesienia		
	Beskid Śląski	Beskid Żywiecki	D	W	K
1 rok badań					
Naph	63 \pm 34	55 \pm 24	145	146	b.d.
Ace	7,6 \pm 3,8	7,6 \pm 1,4	22	11	b.d.
Fluo	20 \pm 9,0A	15 \pm 5,9	26	26	b.d.
Phen	45 \pm 21	29 \pm 16	175	84	b.d.
Ant	1,1 \pm 0,3A	0,9 \pm 0,2A	0,9	3,0	b.d.
Flt	11 \pm 5,8A	10 \pm 2,6	24	50	b.d.
Pyr	12 \pm 5,6A	12 \pm 3,2	75	30	b.d.
BaA	2,9 \pm 1,7	3,2 \pm 1,6	4,4	8,6	b.d.
Chry	5,3 \pm 3,8A	5,5 \pm 3,4	9,0	11	b.d.
BbF	1,9 \pm 2,6	1,0 \pm 0,9	4,9	7,3	b.d.
BkF	0,6 \pm 0,7A	0,6 \pm 0,4	2,7	4,6	b.d.
BaP	0,3 \pm 0,2A	0,3 \pm 0,3A	1,0	3,7	b.d.
DahA	0,3 \pm 0,02A	(0,2)	2,1	4,6	b.d.
BghiP	0,3 \pm 0,1A	(0,2)	1,7	3,0	b.d.
IcdP	0,3 \pm 0,1A	(0,2)	0,5	4,1	b.d.
2+3R	136 \pm 61A	107 \pm 40	369	270	b.d.
4R	31 \pm 15A	31 \pm 9	112	100	b.d.
5+6R	3,6 \pm 3,8A	2,5 \pm 1,5	13	27	b.d.
Σ WWA	171 \pm 78A	141 \pm 47	494	397	b.d.
CP	1,2 \pm 0,9	1,1 \pm 0,5	1,1	2,1	b.d.
2 rok badań					
Naph	79 \pm 14b	49 \pm 16a	190	206	95
Ace	11 \pm 4,8	8,9 \pm 2,9	37	14	4,3
Fluo	41 \pm 13bB	22 \pm 8,6a	63	35	6,1
Phen	50 \pm 15b	31 \pm 10a	198	117	43
Ant	2,3 \pm 0,3bB	1,6 \pm 0,3aB	5,4	6,1	1,5
Flt	15 \pm 8,0B	11 \pm 3,3	50	71	14
Pyr	19 \pm 9,7B	14 \pm 3,2	130	42	14
BaA	3,1 \pm 1,4	3,7 \pm 2,0	6,7	12	3,7
Chry	6,3 \pm 3,4B	6,8 \pm 5,1	21	17	3,1
BbF	2,4 \pm 2,5	1,9 \pm 1,8	11	12	43
BkF	1,2 \pm 1,1B	1,1 \pm 0,9	4,4	7,5	20
BaP	0,7 \pm 0,4B	0,6 \pm 0,5B	1,8	5,6	23
DahA	0,8 \pm 0,4B	0,5 \pm 0,1	3,8	8	7,3
BghiP	0,7 \pm 0,2B	0,5 \pm 0,1	3,2	4,6	6,9
IcdP	0,7 \pm 0,1B	0,5 \pm 0,1	2,3	11	11
2+3R	184 \pm 32bB	113 \pm 26a	493	378	150
4R	44 \pm 20B	35 \pm 11	208	142	35
5+6R	6,5 \pm 4,2B	5,1 \pm 3,0	27	49	111
Σ WWA	234 \pm 50bB	153 \pm 36a	728	569	296
CP	2,4 \pm 1,1	1,9 \pm 0,7	8,6	19	38

2+3R – WWA 2- i 3-pierścieniowe o charakterze lotnym; 4R - WWA 4-pierścieniowe o właściwościach półlotnych, 5+6R – WWA 5- i 6-pierścieniowe występujące w powietrzu głównie w postaci związanej z cząstkami stałymi

Tabela 9

Zawartość WWA [$\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ s.m.] oraz indeksy CP uzyskane dla 12-miesięcznych igieł jodły (*Abies alba*) (średnia \pm odch. standardowe). Małymi literami oznaczono różnice pomiędzy obszarami badawczymi, dużymi - różnice pomiędzy kolejnymi latami badań (test t-Studenta, $p < 0,05$, $n=6$).

Jodła (<i>Abies alba</i>) Igły 12-miesięczne	Średnie dla pow. w lasach		Powierzchnie odniesienia		
	Beskid Śląski	Beskid Żywiecki	D	W	K
1 rok badań					
Naph	94 \pm 24b	63 \pm 27a	171	153	b.d.
Ace	14 \pm 5,4	9,2 \pm 1,8A	34	8,0	b.d.
Fluo	41 \pm 18	37 \pm 7,9	96	60	b.d.
Phen	57 \pm 20	42 \pm 14	182	92	b.d.
Ant	6,8 \pm 2,3	7,4 \pm 5,7A	7,6	7,4	b.d.
Flt	59 \pm 18	43 \pm 27	114	82	b.d.
Pyr	32 \pm 9,2	32 \pm 17	126	38	b.d.
BaA	5,1 \pm 3,2	4,5 \pm 2,1	6,7	12	b.d.
Chry	7,5 \pm 4,0	8,2 \pm 3,9	13	26	b.d.
BbF	4,4 \pm 2,6A	3,4 \pm 3,5A	13	14	b.d.
BkF	2,4 \pm 1,2	2,4 \pm 1,4A	8,4	6,1	b.d.
BaP	3,1 \pm 2,1A	2,7 \pm 2,0	6,7	5,2	b.d.
DahA	6,0 \pm 5,3	2,3 \pm 1,9A	6,2	21	b.d.
BghiP	2,3 \pm 1,2A	1,7 \pm 0,9A	10	2,0	b.d.
IcdP	5,0 \pm 4,0	3,3 \pm 4,0	0,7	5,9	b.d.
2+3R	211 \pm 53b	159 \pm 46a	491	320	b.d.
4R	103 \pm 25	88 \pm 49	260	158	b.d.
5+6R	23 \pm 16	16 \pm 13	45	54	b.d.
Σ WWA	338 \pm 90	262 \pm 101	795	533	b.d.
CP	11,4 \pm 8,6	6,6 \pm 5,1A	16	32	b.d.
2 rok badań					
Naph	90 \pm 15b	69 \pm 13a	184	173	39
Ace	20 \pm 8,7b	12 \pm 2,7aB	88	9,7	3,0
Fluo	47 \pm 13	40 \pm 9,4	109	71	7,0
Phen	68 \pm 25	49 \pm 15	199	138	66
Ant	9,8 \pm 5,8	10 \pm 5,4B	3,1	7,6	8,0
Flt	56 \pm 16	42 \pm 19	50	69	56
Pyr	39 \pm 9,5	35 \pm 11	190	44	51
BaA	4,9 \pm 2,7	5,3 \pm 2,6	9,0	14	23
Chry	9,0 \pm 4,7	10 \pm 4,6	26	37	12
BbF	6,4 \pm 3,6B	4,9 \pm 3,6B	18	18	47
BkF	3,2 \pm 1,2	3,5 \pm 1,8B	8,8	6,0	34
BaP	4,9 \pm 2,8B	3,4 \pm 1,8	2,1	6,5	87
DahA	6,2 \pm 4,2	3,4 \pm 2,4B	6,5	9,1	8,3
BghiP	3,4 \pm 1,6B	2,8 \pm 1,6B	6,9	3,1	24
IcdP	4,5 \pm 2,2	2,3 \pm 1,5	5,0	13	51
2+3R	234 \pm 31b	180 \pm 33a	583	399	123
4R	108 \pm 24	92 \pm 34	275	164	142
5+6R	29 \pm 14	20 \pm 11	47	56	251
Σ WWA	372 \pm 56b	293 \pm 66a	905	619	516
CP	13,7 \pm 7,9	8,8 \pm 5,2B	14	22	111

2+3R – WWA 2- i 3-pierścieniowe o charakterze lotnym; 4R - WWA 4-pierścieniowe o właściwościach półlotnych, 5+6R – WWA 5- i 6-pierścieniowe występujące w powietrzu głównie w postaci związanej z cząstkami stałymi.

Zawartość WWA w igłach świerka - igły 6-miesięczne

Podobnie jak u 6-miesięcznych igieł jodły, w 6-miesięcznych igłach świerków rosnących w Beskidach przeważającą pulę WWA stanowiły związki lotne (2- i 3-pierścieniowe), zawartość węglowodorów 5- i 6-pierścieniowych była najmniejsza (tabela 10).

W drugim roku badań w 6-miesięcznych igłach świerków (podobnie jak w igłach jodły), stwierdzono istotnie wyższą zawartość naftalenu, fluoranu oraz sumy lotnych (2- i 3-pierścieniowych) oraz sumy 15 WWA u drzew rosnących na obszarze Beskidu Śląskiego w porównaniu ze świerkami pochodzącymi z Beskidu Żywieckiego (wykres 8: a- d, tabela 10). W przypadku naftalenu jego zawartość w igłach w Beskidzie Śląskim ($41 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1} \text{ s.m.}$) była blisko dwukrotnie wyższa w stosunku do jego ilości w igłach drzew rosnących w Beskidzie Żywieckim ($23 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1} \text{ s.m.}$). U świerków rosnących w Beskidzie Śląskim stwierdzono o ponad 50% większą zawartość 15 WWA w 6-miesięcznych igłach ($148 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1} \text{ s.m.}$) w stosunku do Beskidu Żywieckiego ($95 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1} \text{ s.m.}$). Podobną zależność stwierdzono w przypadku sumy lotnych WWA (2- i 3-pierścieniowych) (tabela 10).

Nie stwierdzono istotnych statystycznie różnic wartości indeksu kancerogennego (CP) pomiędzy Beskidem Śląskim (CP= 1,0 i 1,8 odpowiednio dla pierwszego i drugiego roku badań) a Beskidem Żywieckim (CP= 1,5 i 2,5 odpowiednio dla pierwszego i drugiego roku badań) (tabela 10). Wartości te były niższe od uzyskanych dla 6-miesięcznych igieł świerków rosnących na powierzchni w pobliżu drogi ekspresowej (D), w Wiśle (W) oraz o blisko 25-krotnie mniejsze niż na powierzchni w Katowicach (K) (CP= 57,4) (tabela 10).

Zawartość WWA w igłach świerka - Igły 12-miesięczne

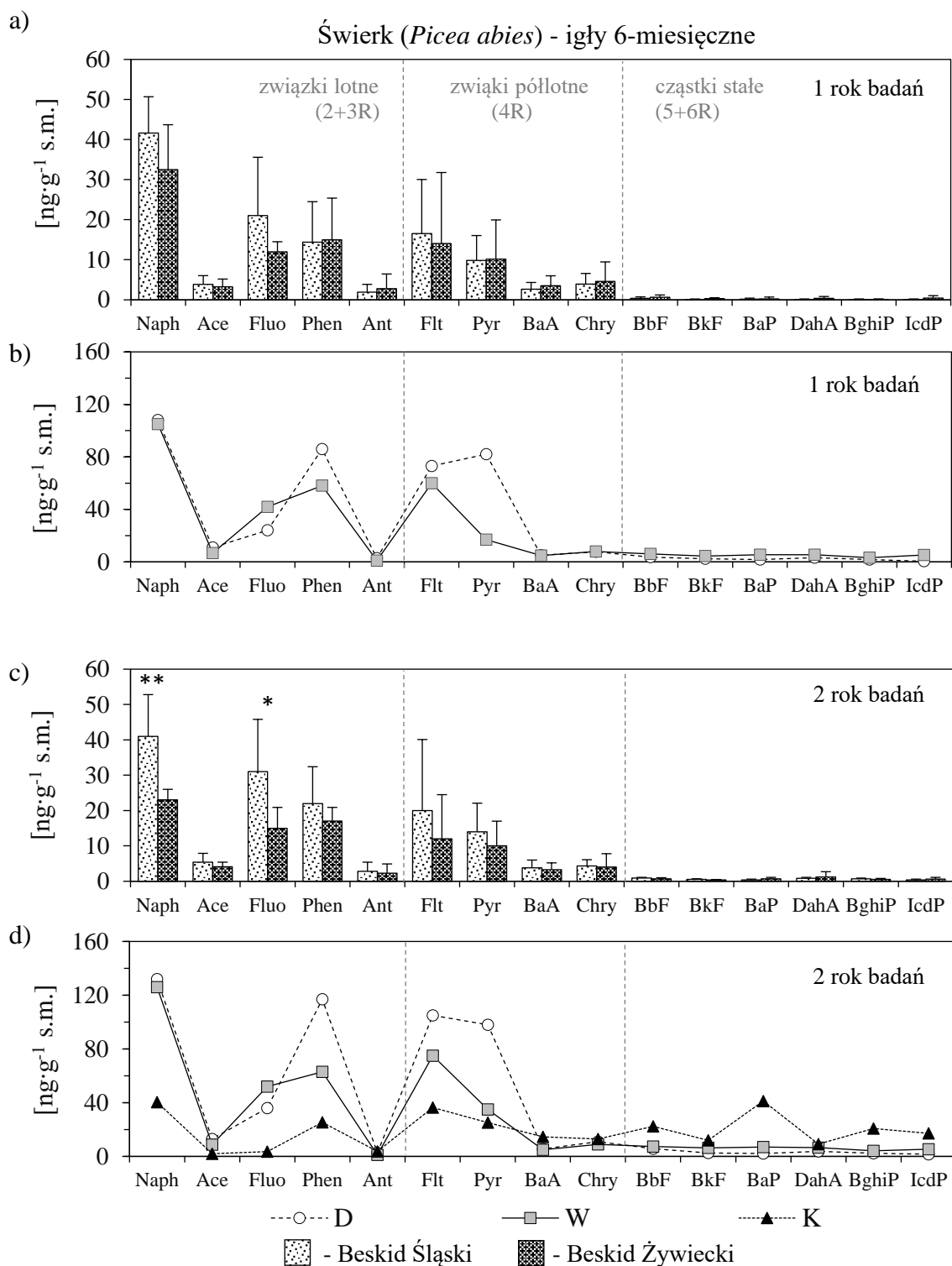
W 12-miesięcznych igłach świerka, podobnie jak u igieł 6- miesięcznych, przeważającą pulę WWA stanowiły związki lotne (2- i 3-pierścieniowe), udział związków półlotnych (4-pierścieniowych). Najmniejszą ilość odnotowano w przypadku WWA, występujących w powietrzu przeważnie w postaci związanej z cząsteczkami stałymi (5- i 6-pierścieniowych) (tabela 11).

W pierwszym roku badań zawartość naftalenu ($74 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1} \text{ s.m.}$) i fluorenu ($44 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1} \text{ s.m.}$) w 12-miesięcznych igłach świerków pochodzących z obszaru Beskidu Śląskiego

była istotnie wyższa od ich ilości w szpilkach świerków zebranego w Beskidzie Żywieckim (naftalen- $43 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1} \text{ s.m.}$, fluoren- $22 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1} \text{ s.m.}$).

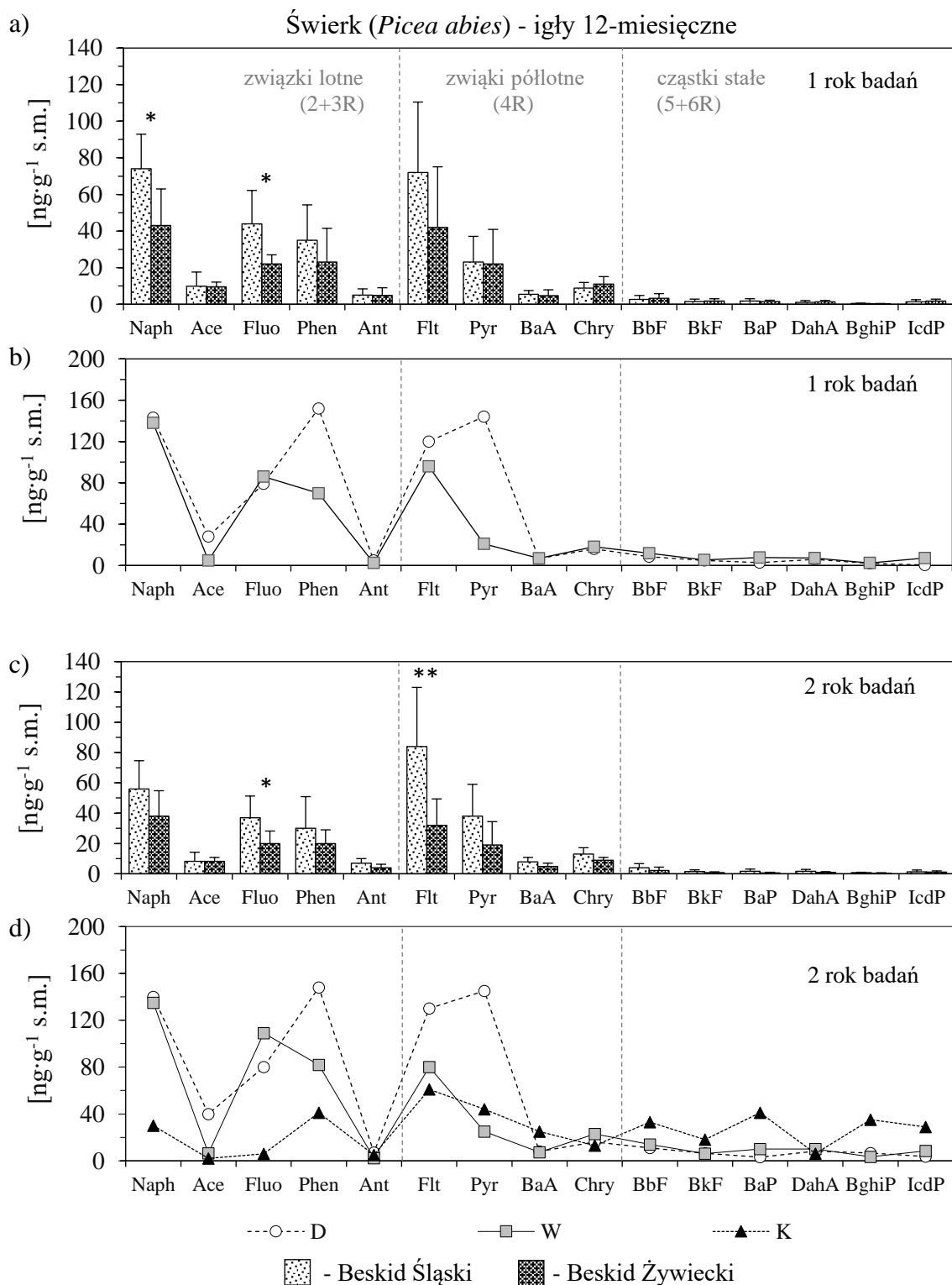
Porównując całkowitą zawartość 15 WWA między wybranymi obszarami stwierdzono o ponad 80 % większą ich zawartość w igłach świerków rosnących na powierzchniach zlokalizowanych w Beskidzie Śląskim ($291 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1} \text{ s.m.}$) w porównaniu z igłami świerków zebranych na obszarze Beskidu Żywieckiego ($161 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1} \text{ s.m.}$).

Podobnie jak w przypadku igieł 6-miesięcznych nie stwierdzono istotnych statystycznie różnic wartości CP pomiędzy Beskidem Śląskim (CP= 4,1 i 5,1 odpowiednio dla pierwszego i drugiego roku badań) a Beskidem Żywieckim (CP= 4,2 i 2,6 odpowiednio dla pierwszego i drugiego roku badań) (tabela 11). Uzyskane wartości były niższe od uzyskanych dla 12-miesięcznych igieł świerków rosnących na powierzchni w pobliżu drogi ekspresowej (D), w Wiśle (W) oraz o blisko 15-krotnie mniejsze niż na powierzchni w Katowicach (K) (CP= 58,1).



Wykresy 8 a- d

Zawartość 15 WWA [$\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ s.m.] w 6-miesięcznych igłach świerka (*Picea abies*) w pierwszym i drugim roku badań (śr. \pm odch. st.) (test t-studenta, * $p<0,05$, ** $p<0,01$, *** $p<0,001$). D - powierzchnia w pobliżu drogi ekspresowej, W - powierzchnia w miejscowości Wisła, K – powierzchnia w Katowicach. Podział na związki wchodzące głównie w skład fazy gazowej, związki półlotne i związane głównie z cząstkami stałymi za Paris i wsp. (2018).



Wykresy 9 a- d

Zawartość 15 WWA [$\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ s.m.] w 12-miesięcznych igłach świerka (*Picea abies*) w pierwszym i drugim roku badań (śr. \pm odch. st.) (test t-studenta, $*p<0,05$, $**p<0,01$, $***p<0,001$). D - powierzchnia w pobliżu drogi ekspresowej, W - powierzchnia w miejscowości Wisła, K - powierzchnia w Katowicach. Podział na związki wchodzące głównie w skład fazy gazowej, związki półlotne i związane głównie z cząstkami stałymi za Paris i wsp. (2018).

Tabela 10

Zawartość WWA [$\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ s.m.] oraz indeksy *CP* uzyskane dla 6-miesięcznych igieł świerka (*Picea abies*) (średnia \pm odch. standardowe). Małymi literami oznaczono różnice pomiędzy obszarami badawczymi, dużymi - różnice pomiędzy kolejnymi latami badań (test t-Studenta, $p < 0,05$, $n=6$).

Świerk (<i>Picea abies</i>) Igły 6-miesięczne	Średnie dla pow. w lasach		Powierzchnie odniesienia		
	Beskid Śląski	Beskid Żywiecki	D	W	K
1 rok badań					
Naph	42 \pm 8,9	33 \pm 11	108	105	b.d.
Ace	3,8 \pm 2,2A	3,3 \pm 1,9	11	6,6	b.d.
Fluo	21 \pm 14A	12 \pm 2,3	24	42	b.d.
Phen	14 \pm 10A	15 \pm 11	86	58	b.d.
Ant	2,0 \pm 1,9	2,7 \pm 3,6	2,7	1,0	b.d.
Flt	17 \pm 14	14 \pm 18	73	60	b.d.
Pyr	9,8 \pm 6,3A	10 \pm 9,8	82	17	b.d.
BaA	2,7 \pm 1,7A	3,5 \pm 2,5	5,1	4,8	b.d.
Chry	3,9 \pm 2,7	4,5 \pm 4,8	7,8	7,9	b.d.
BbF	0,5 \pm 0,3A	0,7 \pm 0,5	3,6	6,0	b.d.
BkF	0,2 \pm 0,1	0,4 \pm 0,2	2,4	4,5	b.d.
BaP	0,3 \pm 0,2	0,4 \pm 0,3	1,8	5,4	b.d.
DahA	0,2 \pm 0,1A	0,5 \pm 0,4	3,3	5,5	b.d.
BghiP	0,2 \pm 0,1A	0,2 \pm 0,1	1,7	3,2	b.d.
IcdP	0,2 \pm 0,1	0,6 \pm 0,5	0,5	5,3	b.d.
2+3R	83 \pm 25A	66 \pm 22	232	213	b.d.
4R	33 \pm 21	32 \pm 33	168	90	b.d.
5+6R	1,7 \pm 0,6A	2,7 \pm 1,9A	13	30	b.d.
Σ WWA	118 \pm 40A	101 \pm 55	413	332	b.d.
<i>CP</i>	1,0 \pm 0,3A	1,5 \pm 1,0	6,7	13,6	b.d.
2 rok badań					
Naph	41 \pm 11b	23 \pm 3,0a	132	126	40,4
Ace	5,4 \pm 2,5B	4,1 \pm 1,3	13	8,7	2,0
Fluo	31 \pm 15bB	15 \pm 5,9a	36	52	3,6
Phen	22 \pm 10B	17 \pm 3,9	117	63	25
Ant	2,8 \pm 2,6	2,3 \pm 2,6	2,8	1,1	3,8
Flt	20 \pm 20	12 \pm 12	105	75	36
Pyr	14 \pm 8,1B	10 \pm 7,0	98	35	25
BaA	3,8 \pm 2,2B	3,3 \pm 1,9	5,5	5,0	15
Chry	4,3 \pm 1,8	4,0 \pm 3,8	11	9,0	13
BbF	0,9 \pm 0,2B	0,7 \pm 0,3	5,7	7,4	22
BkF	0,5 \pm 0,2	0,4 \pm 0,1	2,5	6,4	12
BaP	0,4 \pm 0,2	0,7 \pm 0,4	2,1	6,9	41
DahA	0,8 \pm 0,3B	1,2 \pm 1,5	3,8	6,5	9,2
BghiP	0,7 \pm 0,2B	0,5 \pm 0,3	2,4	4,2	21
IcdP	0,4 \pm 0,2	0,6 \pm 0,5	1,6	5,3	17
2+3R	102 \pm 22bB	62 \pm 7,4a	301	251	75
4R	42 \pm 27	29 \pm 22	220	124	89
5+6R	3,5 \pm 0,5B	4,1 \pm 2,6B	18	37	122
Σ WWA	148 \pm 33bB	95 \pm 23a	538	411	287
<i>CP</i>	1,8 \pm 0,2aB	2,5 \pm 2,0a	7,9	16,6	57,4

2+3R – WWA 2- i 3-pierścieniowe o charakterze lotnym; 4R - WWA 4-pierścieniowe o właściwościach półlotnych, 5+6R – WWA 5- i 6-pierścieniowe występujące w powietrzu głównie w postaci związanej z cząstkami stałymi.

Tabela 11

Zawartość WWA [$\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ s.m.] oraz indeksy *CP* uzyskane dla 12-miesięcznych igieł świerka (*Picea abies*) (średnia \pm odch. standardowe). Małymi literami oznaczono różnice pomiędzy obszarami badawczymi, dużymi - różnice pomiędzy kolejnymi latami badań (test t-Studenta, $p < 0,05$, $n=6$).

Świerk (<i>Picea abies</i>) Igły 12-miesięczne	Średnie dla pow. w lasach		Powierzchnie odniesienia		
	Beskid Śląski	Beskid Żywiecki	D	W	K
1 rok badań					
Naph	74 \pm 19bB	43 \pm 20a	143	138	b.d.
Ace	9,9 \pm 7,7	9,5 \pm 2,6	28	4,8	b.d.
Fluo	44 \pm 18b	22 \pm 5a	79	86	b.d.
Phen	35 \pm 19	23 \pm 19	152	70	b.d.
Ant	5,0 \pm 3,4	4,8 \pm 4,2	4,9	2,4	b.d.
Flt	72 \pm 39	42 \pm 33	120	96	b.d.
Pyr	23 \pm 14A	22 \pm 19	144	21	b.d.
BaA	5,4 \pm 2,1A	4,7 \pm 3,2	6,7	7,0	b.d.
Chry	8,8 \pm 3,1	11 \pm 4,1	16	18	b.d.
BbF	2,7 \pm 2,1	3,3 \pm 2,5	8,6	12	b.d.
BkF	1,5 \pm 1,3	1,7 \pm 1,3	4,8	5,5	b.d.
BaP	1,7 \pm 1,3	1,5 \pm 0,7B	2,9	7,6	b.d.
DahA	1,1 \pm 0,9	1,3 \pm 0,8	5,8	7,1	b.d.
BghiP	0,4 \pm 0,2A	0,3 \pm 0,1	1,9	2,4	b.d.
IcdP	1,3 \pm 1,2	1,7 \pm 1,1B	0,5	7,2	b.d.
2+3R	167 \pm 35bA	102 \pm 36a	407	301	b.d.
4R	110 \pm 46	80 \pm 58	287	142	b.d.
5+6R	8,7 \pm 5,3	9,8 \pm 5,4	25	42	b.d.
Σ WWA	286 \pm 66	192 \pm 92	718	485	b.d.
<i>CP</i>	4,1 \pm 2,3	4,2 \pm 1,9B	11,5	18,8	b.d.
2 rok badań					
Naph	56 \pm 19bA	38 \pm 17a	140	135	30
Ace	8,3 \pm 5,9	8,2 \pm 2,6	40	6,4	2,1
Fluo	37 \pm 14b	20 \pm 8,2a	80	109	6,0
Phen	30 \pm 21	20 \pm 9,0	148	82	41
Ant	7,0 \pm 3,0	4,0 \pm 2,3	7,0	2,3	5,1
Flt	84 \pm 39b	32 \pm 17a	130	80	61
Pyr	38 \pm 21B	19 \pm 15	145	25	44
BaA	7,9 \pm 2,9B	4,8 \pm 2,2	8,1	7,2	25
Chry	13 \pm 4,2	9,0 \pm 1,8	16	23	13
BbF	3,9 \pm 2,8	2,2 \pm 2,2	11	14	33
BkF	1,4 \pm 1,2	0,7 \pm 0,6	6,5	6,1	18
BaP	1,6 \pm 1,5	0,6 \pm 0,4A	3,1	10	41
DahA	1,7 \pm 1,2	0,9 \pm 0,5	8,2	10	6,1
BghiP	0,7 \pm 0,3B	0,5 \pm 0,2	6,7	3,3	35
IcdP	1,3 \pm 1,2	1,2 \pm 0,7A	3,7	8,5	29
2+3R	136 \pm 44bB	103 \pm 32a	415	335	84
4R	120 \pm 69b	82 \pm 41a	299	135	143
5+6R	12,3 \pm 5,0	5,6 \pm 3,8	39	52	162
Σ WWA	291 \pm 66b	161 \pm 38a	753	522	389
<i>CP</i>	5,1 \pm 2,7	2,6 \pm 1,0A	15,2	24,8	58,1

2+3R – WWA 2- i 3-pierścieniowe o charakterze lotnym; 4R – WWA 4-pierścieniowe o właściwościach półlotnych, 5+6R – WWA 5- i 6-pierścieniowe występujące w powietrzu głównie w postaci związanej z cząstkami stałymi.

5.1.2 Porównanie zawartości metali ciężkich i arsenu w pyłach oraz pyłów na powierzchni igieł

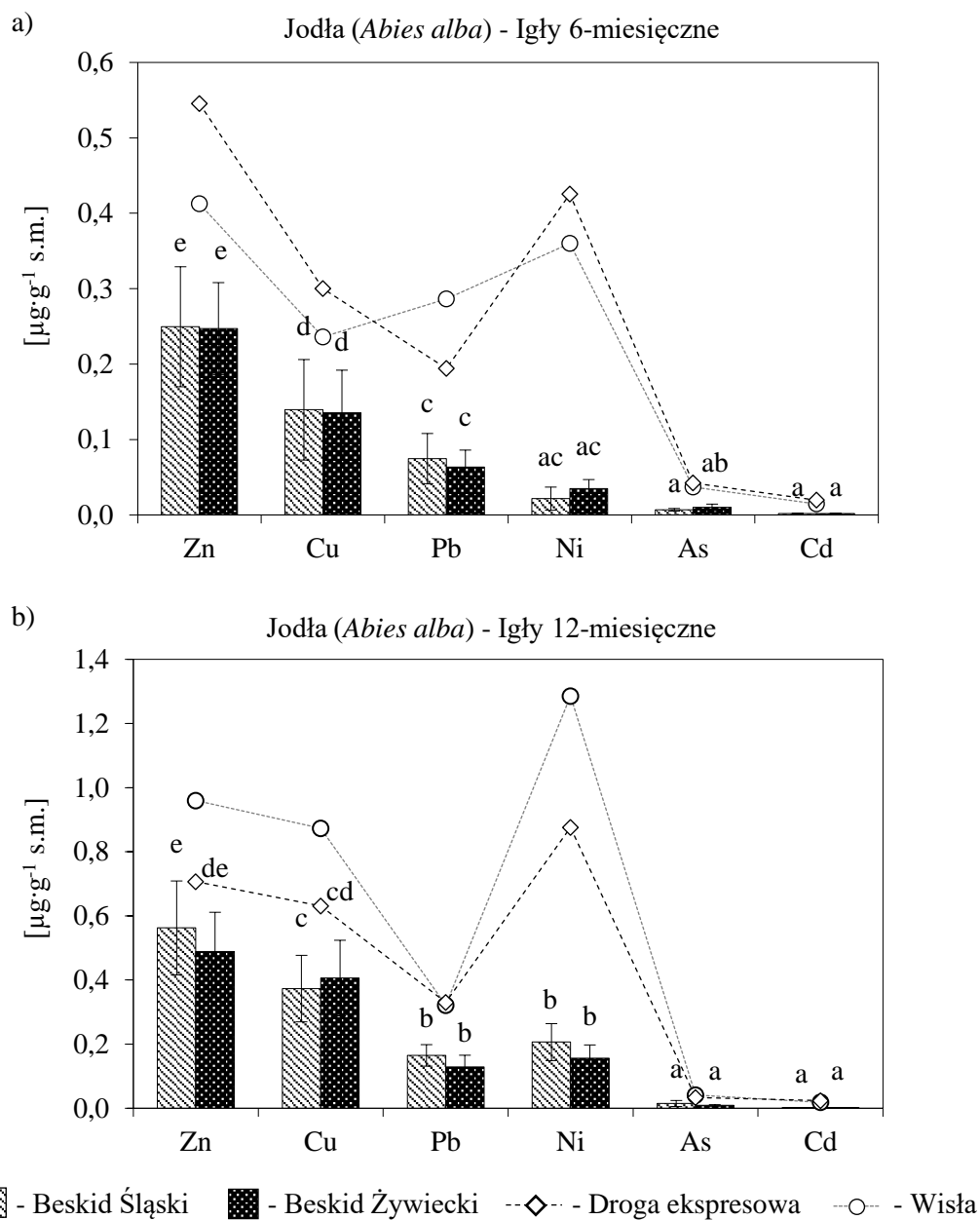
Igły jodły - zawartość metali ciężkich w pyłach

Zawartość metali ciężkich w pyłach oraz pyłów zdeponowanych na powierzchni igieł jodły przedstawiono w tabeli 12. Przeprowadzona analiza nie wykazała istotnych różnic w depozycji pyłów oraz metali ciężkich w pyłach pomiędzy badanymi obszarami.

U igieł 6-miesięcznych w pyłach deponowanych na powierzchni stwierdzono największą zawartość cynku ($0,219$ i $0,280 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ s.m. odpowiednio dla pierwszego i drugiego roku badań.). Zawartość miedzi mieściła się w zakresie od $0,129 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ s.m. do $0,143 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ s.m. i była mniejsza o około 40 % od ilości cynku. W przypadku kadmu depozycja na wszystkich powierzchniach była niższa od granicy oznaczalności ($<0,004 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ s.m.). Na podstawie uzyskanych wyników można przyjąć, że depozycja metali ciężkich w pyłach na powierzchni igieł 6-miesięcznych cechowała się następującą prawidłowością: $\text{Zn} > \text{Cu} > \text{Pb} > \text{Ni} > \text{As} > \text{Cd}$.

Największą średnią zawartość cynku w pyłach na powierzchni 12-miesięcznych igieł jodły odnotowano w Beskidzie Śląskim w drugim roku badań - $0,674 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ s.m. U igieł 12-miesięcznych, stwierdzono podobną prawidłowość w depozycji pierwiastków na ich powierzchni, jak u igieł 6-miesięcznych ($\text{Zn} > \text{Cu} > \text{Ni} > \text{Pb} > \text{As} > \text{Cd}$). Wyjątek stanowił nikiel, którego zawartość była większa od ołowiu. Istotne statystycznie różnice w depozycji omawianych zanieczyszczeń pomiędzy badanymi obszarami odnotowano jedynie w przypadku arsenu zdeponowanego na powierzchni igieł 12-miesięcznych w drugim roku badań.

W przypadku wszystkich analizowanych metali stwierdzono niższe stężenia na powierzchni igieł jodeł rosnących w lasach beskidzkich w stosunku do ich zawartości na powierzchni jodeł rosnących w pobliżu drogi ekspresowej (D) i centrum miasta Wisła (W), przy czym największe różnice odnotowano dla niklu i ołowiu (tabeli 12, wykresy: 10a i b).



Wykresy 10 a i b

Zawartość metali ciężkich na powierzchni igieł jodły (*Abies alba*) (średnia \pm odchylenie standardowe). Ze względu na brak różnic między zawartością metali ciężkich na powierzchni igieł pomiędzy latami badawczymi (za wyjątkiem zawartości cynku u igieł 12-miesięcznych) zawartość metali przedstawiono łącznie dla obydwu lat badań (ANOVA, *post-hoc* test Tukey'a, $p < 0,05$).

Tabela 12

Zawartość zanieczyszczeń pyłowych oraz metali ciężkich zawartych w pyłach [$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ s.m.] zdeponowanych na powierzchni igieł jodły (*Abies alba*). Małymi literami oznaczono różnice pomiędzy obszarami badawczymi, dużymi - różnice pomiędzy kolejnymi latami badań (test t-Studenta, $p < 0,05$, $n=6$).

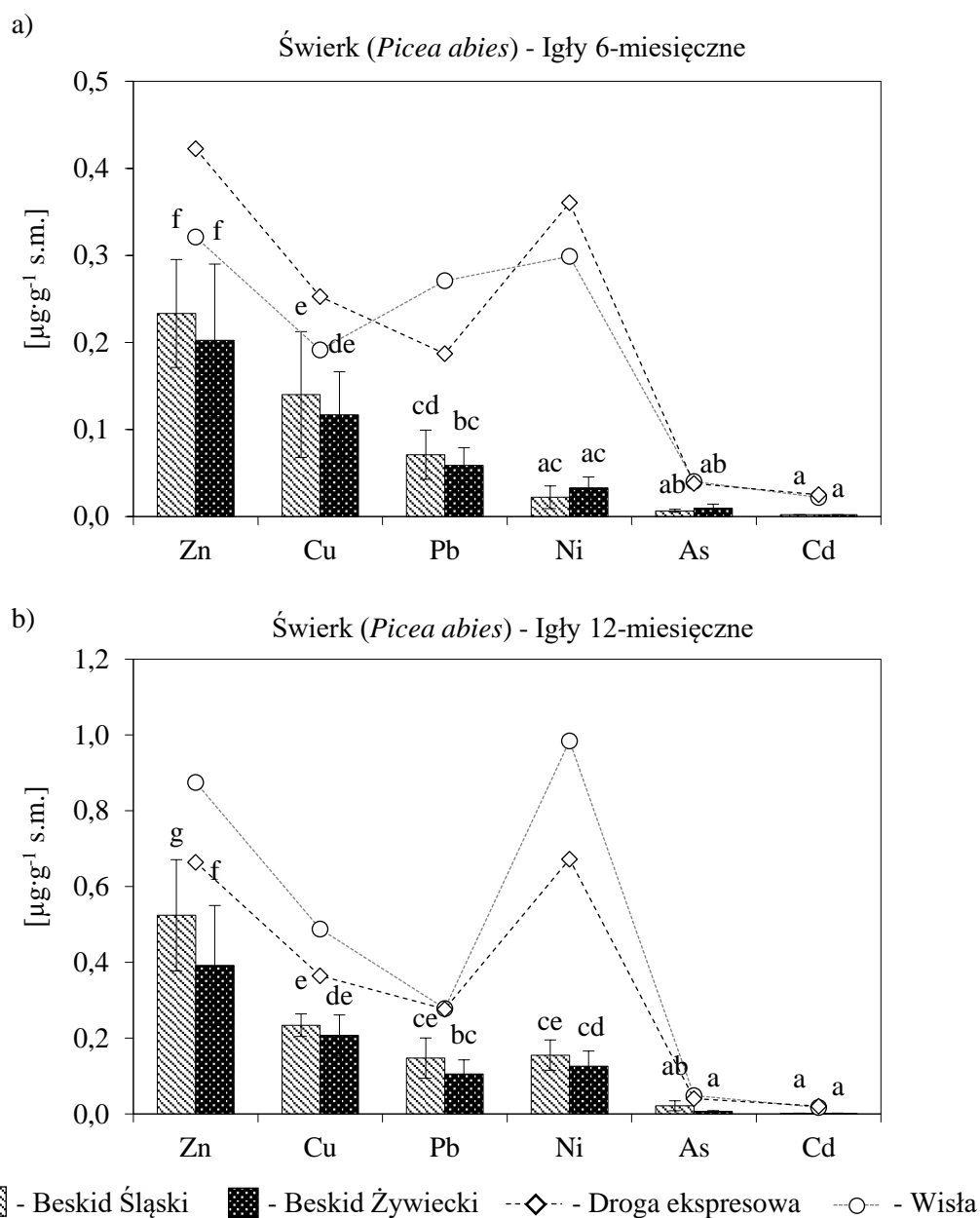
Jodła (<i>Abies alba</i>)	Średnie dla pow. w lasach		Powierzchnie odniesienia		
	Beskid Śląski	Beskid Żywiecki	D	W	K
Igły 6-miesięczne					
1 rok badań					
Zn	0,219 ± 0,070	0,231 ± 0,060	0,485	0,375	b.d.
Cu	0,143 ± 0,064	0,129 ± 0,053	0,248	0,203	b.d.
Pb	0,063 ± 0,018	0,058 ± 0,022	0,177	0,262	b.d.
Ni	0,020 ± 0,015	0,035 ± 0,012	0,335	0,292	b.d.
As	0,007 ± 0,002	0,010 ± 0,005	0,040	0,039	b.d.
Cd	(0,002)	(0,002)	0,022	0,018	b.d.
Pyły	1030 ± 246	879 ± 134	1898	1606	b.d.
2 rok badań					
Zn	0,280 ± 0,082	0,263 ± 0,063	0,606	0,450	1,155
Cu	0,136 ± 0,075	0,142 ± 0,064	0,352	0,269	0,593
Pb	0,086 ± 0,042	0,069 ± 0,024	0,211	0,311	0,765
Ni	0,024 ± 0,016	0,035 ± 0,013	0,516	0,428	0,334
As	0,007 ± 0,002	0,010 ± 0,005	0,045	0,035	0,048
Cd	(0,002)	(0,002)	0,017	0,011	0,006
Pyły	1060 ± 224	952 ± 104	2011	1796	1667
Igły 12-miesięczne					
1 rok badań					
Zn	0,451 ± 0,075A	0,403 ± 0,072A	0,622	0,888	b.d.
Cu	0,349 ± 0,101	0,384 ± 0,120	0,588	0,814	b.d.
Pb	0,148 ± 0,022	0,118 ± 0,033	0,304	0,330	b.d.
Ni	0,196 ± 0,059	0,147 ± 0,038	0,822	1,177	b.d.
As	0,014 ± 0,009	0,008 ± 0,002	0,032	0,038	b.d.
Cd	(0,002)	(0,002)	0,021	0,017	b.d.
Pyły	1546 ± 292	1252 ± 301	2134	2295	b.d.
2 rok badań					
Zn	0,674 ± 0,109B	0,574 ± 0,102B	0,791	1,031	2,561
Cu	0,398 ± 0,110	0,428 ± 0,122	0,674	0,932	2,001
Pb	0,181 ± 0,037	0,139 ± 0,040	0,356	0,313	2,010
Ni	0,217 ± 0,059	0,165 ± 0,046	0,930	1,395	0,890
As	0,016 ± 0,010b	0,009 ± 0,003a	0,035	0,045	0,062
Cd	(0,002)	(0,002)	0,027	0,020	0,009
Pyły	1661 ± 289	1381 ± 332	2485	2843	2727

Igły świerka - zawartość metali ciężkich w pyłach

W tabeli 13 przedstawiono zawartość metali ciężkich oraz zanieczyszczeń pyłowych zdeponowanych na powierzchni igieł świerka (*Picea abies*). Podobnie jak u *Abies alba*, w igłach 6-miesięcznych ilość analizowanych pierwiastków w pyłach przedstawiała się zgodnie z przedstawioną zależnością: Zn>Cu>Pb>Ni>As>Cd. U igieł 12-miesięcznych, odwrotnie niż u igieł 6-miesięcznych, stwierdzono większą zawartość niklu niż ołowiu (Zn>Cu> Ni>Pb >As>Cd). Podobnie jak w przypadku igieł jodły, istotne statystycznie różnice w depozycji omawianych zanieczyszczeń pomiędzy badanymi obszarami odnotowano jedynie w przypadku arsenu zdeponowanego na powierzchni 12-miesięcznych igieł świerka w drugim roku badań.

W obydwu latach badań nie stwierdzono istotnych różnic w zawartości badanych metali w pyłach zdeponowanych na powierzchni igieł świerka między badanymi obszarami.

U świerka, podobnie jak u jodły, w przypadku wszystkich analizowanych metali stwierdzono niższe ich stężenia na powierzchni igieł rosnących w lasach beskidzkich w stosunku do zawartości na powierzchni świerków rosnących w pobliżu drogi ekspresowej i centrum Wisły, przy czym największe różnice odnotowano dla niklu, ołowiu i miedzi (wykresy 11a i b). W Katowicach (K) zawartość metali takich jak: cynk, miedź i ołów na powierzchni igieł 12-miesięcznych była również wyraźnie większa niż w Beskidzie Śląskim i Żywieckim.



Wykresy 11a i b

Zawartość metali ciężkich na powierzchni igieł świerka (*Picea abies*) (średnia \pm odchylenie standardowe). Ze względu na brak różnic między zawartością metali ciężkich na powierzchni igieł pomiędzy latami badawczymi (za wyjątkiem zawartości cynku u igieł 12 miesięcznych) zawartość metali przedstawiono łącznie dla obydwu lat badań (ANOVA, *post-hoc* test Tukey'a, $p < 0,05$).

Tabela 13

Zawartość zanieczyszczeń pyłowych oraz metali ciężkich zawartych w pyłach [$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ s.m.] zdeponowanych na powierzchni igieł świerka (*Picea abies*). Małymi literami oznaczono różnice pomiędzy obszarami badawczymi, dużymi - różnice pomiędzy kolejnymi latami badań (test t-Studenta, $p < 0,05$, $n=6$).

Świerk (<i>Abies alba</i>)	Średnie dla pow. w lasach		Powierzchnie odniesienia		
	Beskid Śląski	Beskid Żywiecki	D	W	K
Igły 6-miesięczne					
1 rok badań					
Zn	0,202 ± 0,053	0,178 ± 0,094	0,394	0,314	b.d.
Cu	0,135 ± 0,070	0,120 ± 0,060	0,234	0,184	b.d.
Pb	0,063 ± 0,018	0,059 ± 0,022	0,179	0,257	b.d.
Ni	0,020 ± 0,017	0,035 ± 0,015	0,347	0,285	b.d.
As	0,007 ± 0,002	0,010 ± 0,005	0,037	0,037	b.d.
Cd	(0,002)	(0,002)	0,024	0,021	b.d.
Pyły	1096 ± 168	936 ± 198	2000	1800	b.d.
2 rok badań					
Zn	0,264 ± 0,057	0,226 ± 0,082	0,451	0,328	0,842
Cu	0,146 ± 0,081	0,114 ± 0,042	0,271	0,199	0,439
Pb	0,080 ± 0,036	0,059 ± 0,021	0,195	0,285	0,701
Ni	0,024 ± 0,008	0,031 ± 0,010	0,374	0,313	0,244
As	0,007 ± 0,002	0,009 ± 0,005	0,039	0,043	0,059
Cd	(0,002)	(0,002)	0,026	0,023	0,012
Pyły	1152 ± 174	1043 ± 209	2310	1940	1801
Igły 12-miesięczne					
1 rok badań					
Zn	0,415 ± 0,066A	0,316 ± 0,110	0,594	0,823	b.d.
Cu	0,226 ± 0,022	0,187 ± 0,053	0,324	0,449	b.d.
Pb	0,129 ± 38	0,085 ± 0,028	0,245	0,263	b.d.
Ni	0,145 ± 0,041	0,120 ± 0,038	0,605	0,892	b.d.
As	0,020 ± 0,012	0,006 ± 0,002	0,037	0,045	b.d.
Cd	(0,002)	(0,002)	0,018	0,016	b.d.
Pyły	1572 ± 160	1317 ± 202	2300	2500	b.d.
2 rok badań					
Zn	0,633 ± 0,120B	0,467 ± 0,171	0,734	0,928	2,382
Cu	0,242 ± 0,036	0,229 ± 0,049	0,405	0,527	1,163
Pb	0,166 ± 0,062	0,125 ± 0,037	0,308	0,293	2,263
Ni	0,167 ± 0,040	0,132 ± 0,044	0,740	1,077	0,841
As	0,023 ± 0,015b	0,007 ± 0,002a	0,043	0,053	0,073
Cd	(0,002)	(0,002)	0,023	0,018	0,008
Pyły	1798 ± 203	1525 ± 302	2650	3061	2936

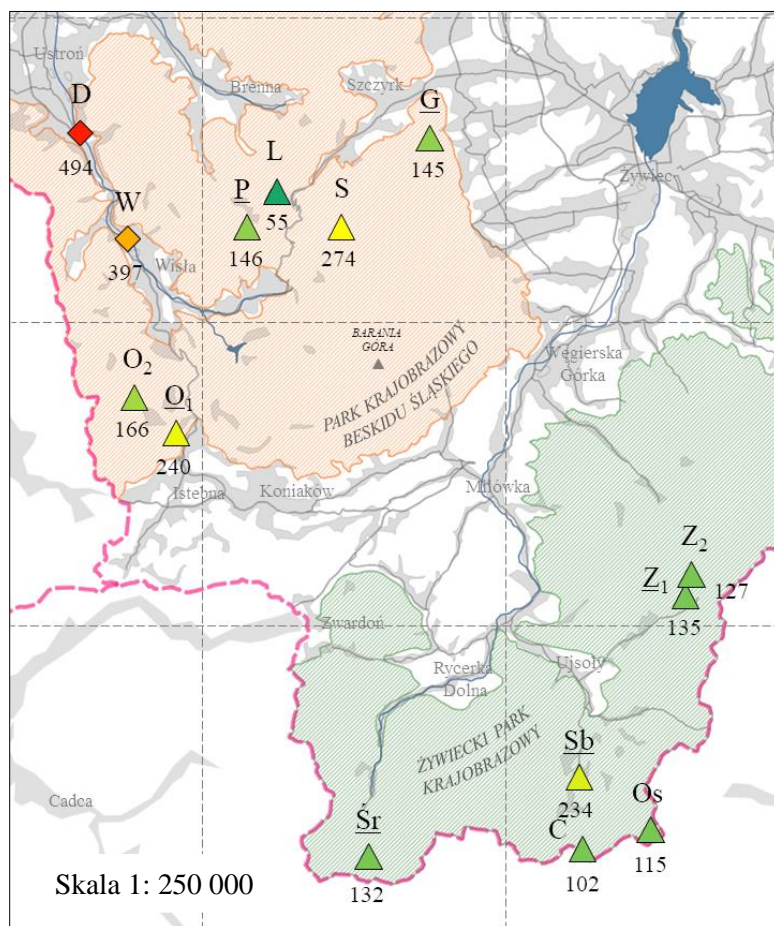
5.2 Analiza przestrzenna depozycji zanieczyszczeń

5.2.1 Zróżnicowanie przestrzenne 15 WWA w igłach

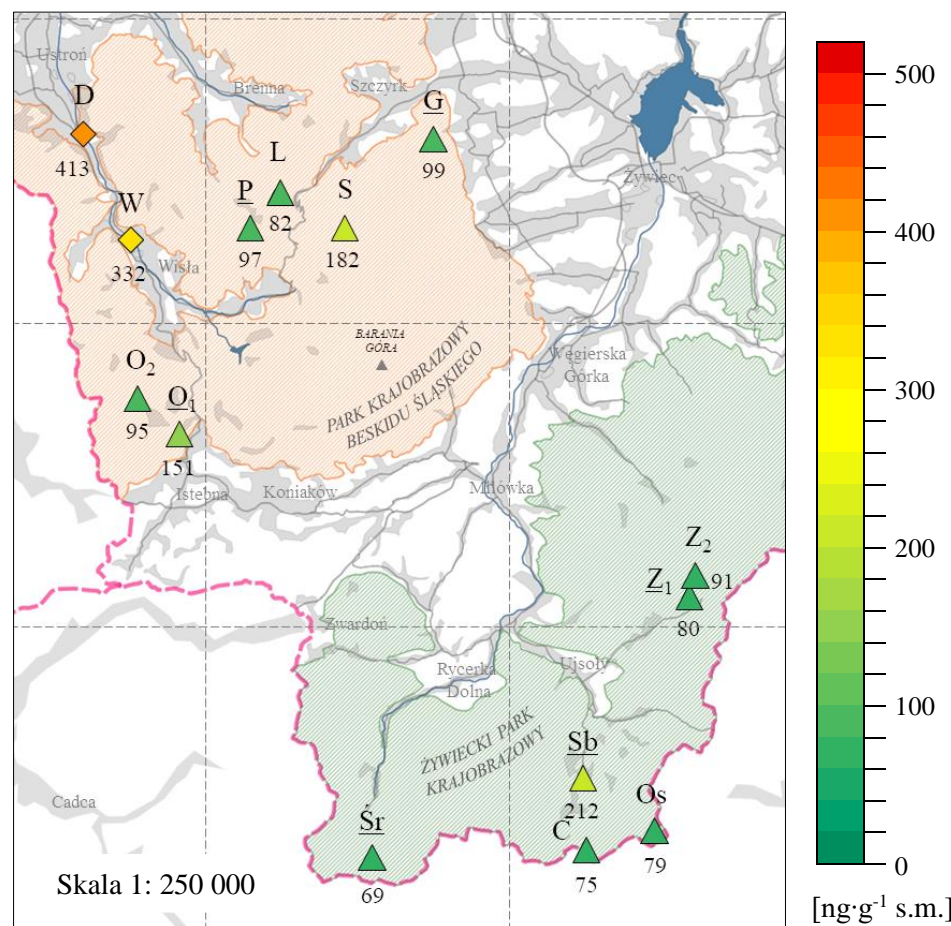
Analiza map obrazujących zawartość 15 WWA w igłach

Przeprowadzona w paragrafie 5.1.1 analiza pokazała, że istniały istotne statystycznie różnice w zawartości 15 WWA zatrzymanych przez igły między powierzchniami w Beskidzie Śląskim a znajdującymi się w Beskidzie Żywieckim (istotne różnice między badanymi obszarami stwierdzono w drugim roku badań w przypadku igieł 6-miesięcznych u obydwu gatunków oraz u świerka dla igieł 12-miesięcznych). Jednak, na podstawie analizy map (mapy: 3- 6) można zauważyć, że na obydwu badanych obszarach istniały powierzchnie, na których igły jodeł oraz świerków odznaczały się wyraźnie większą zawartością 15 WWA od pozostałych. W przypadku Beskidu Śląskiego były to powierzchnie Olza 1 (O_1), Salmopol (S) oraz Godziszka (G). Natomiast w Beskidzie Żywieckim powierzchnia Sobków (Sb) była bardziej obciążona od pozostałych. Z kolei igły zbierane na takich powierzchniach jak Leśnica (L) w Beskidzie Śląskim oraz Śrubita (Śr), Cicha (C) i Oszast (Os) w Beskidzie Żywieckim cechowały się mniejszą ilością 15 WWA w igłach jodeł oraz świerków. Wskazuje to, że przypuszczalnie lokalne źródła emisji miały wpływ na zróżnicowanie zawartości oznaczanych związków w igłach.

Zarówno w przypadku wyników uzyskanych dla powierzchni usytuowanych w Beskidzie Śląskim, jak i Beskidzie Żywieckim całkowita depozycja WWA w igłach jodły (*Abies alba*), jak i świerka (*Picea abies*) była mniejsza niż na powierzchniach odniesienia. Przykładowo dla powierzchni usytuowanej w centrum Wisły (W) zawartość 15 WWA w igłach jodły wynosiła 397 i 569 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ s.m. odpowiednio w 1 i 2 roku badań. Na powierzchni usytuowanej w pobliżu drogi ekspresowej (D) odnotowano wyższe wartości - 494 i 728 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ s.m. (1 i 2 rok badań). Dla porównania na powierzchniach leśnych depozycja 15 WWA w igłach jodły, w pierwszym roku badań, mieściła się w zakresie od 55 do 274 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ s.m. a w drugim od 93 do 301 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ s.m.



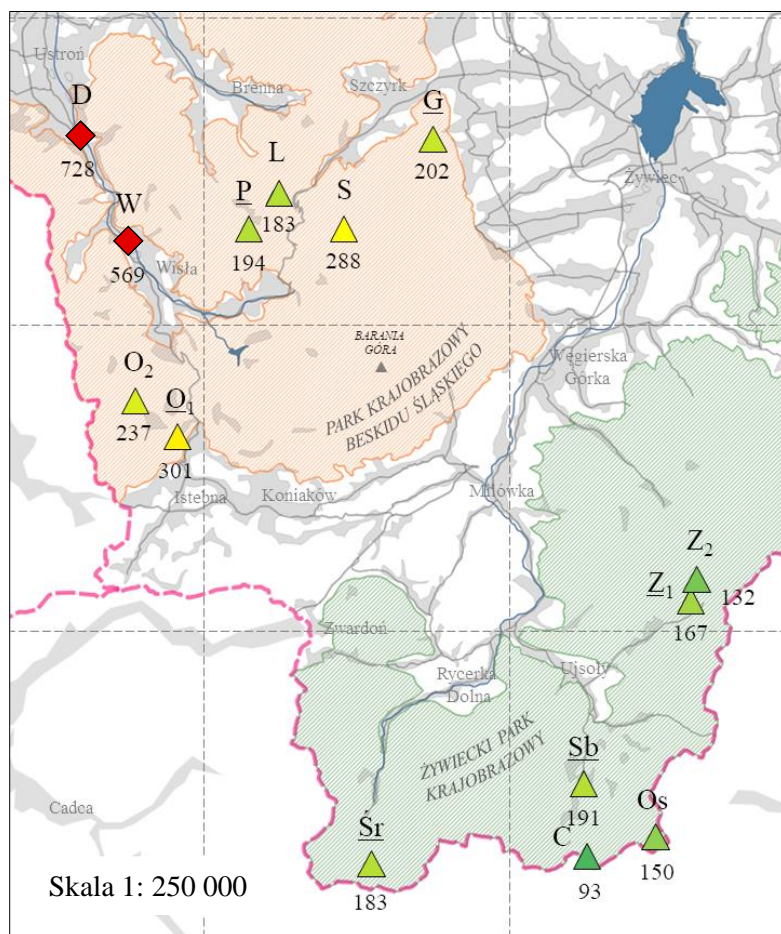
a) Jodła (*A. alba*)



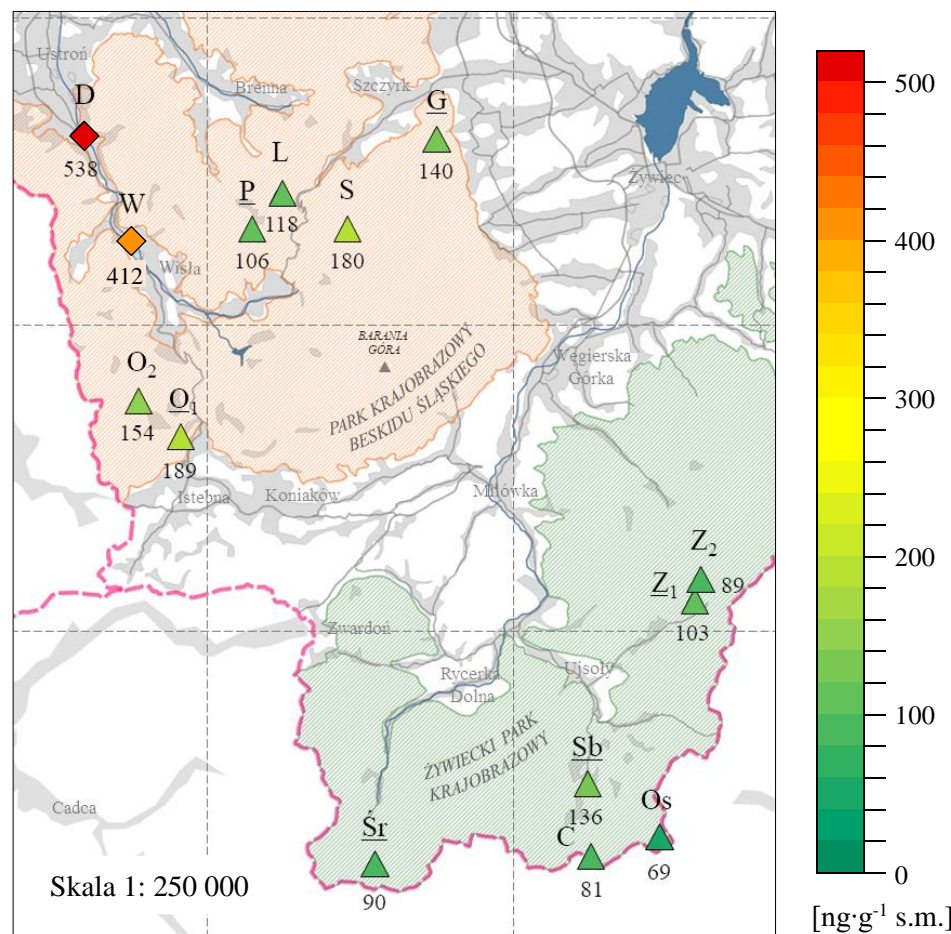
b) Swierk (*P. abies*)

Mapy 3 a i b

Zawartość 15 WWA [ng·g⁻¹ s.m.] w igłach 6-miesięcznych w pierwszym roku badań. Poniżej znaczników podano zawartość 15 WWA w igłach.



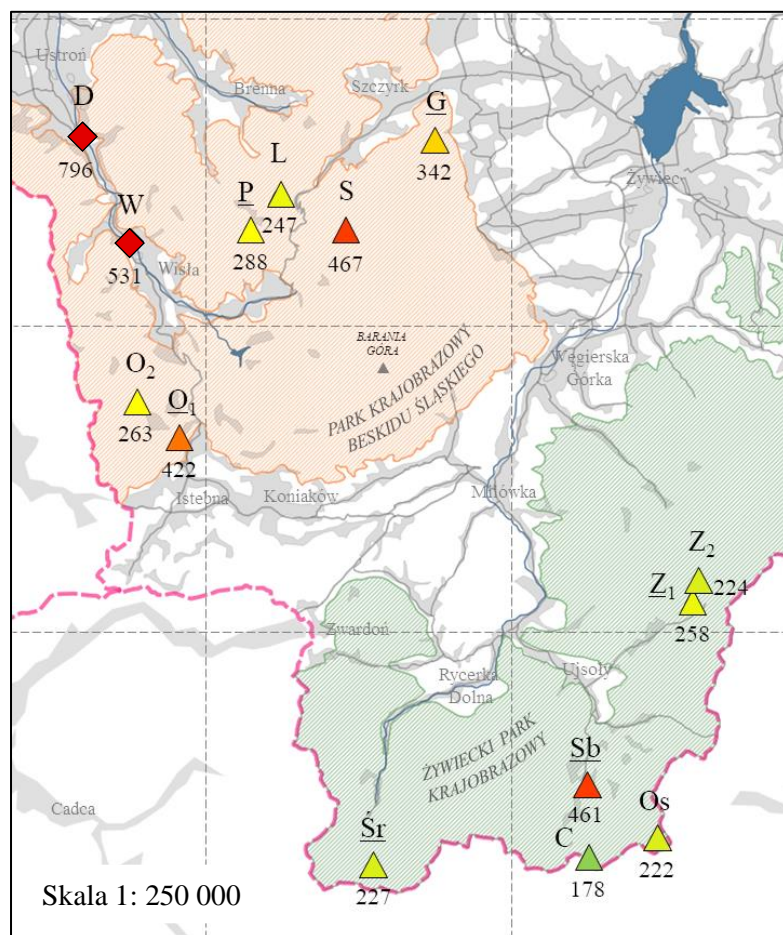
a) Jodła (*A. alba*)



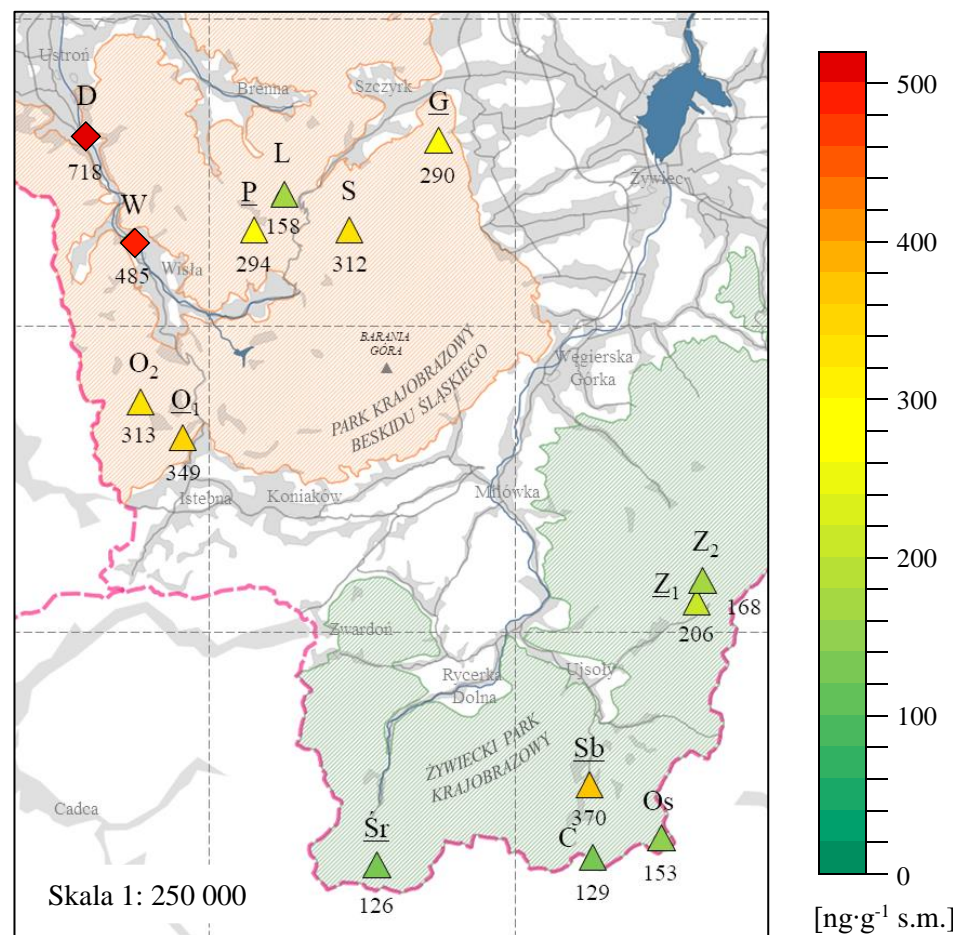
b) Swierk (*P. abies*)

Mapy 4 a i b

Zawartość 15 WWA [ng·g⁻¹ s.m.] w igłach 6-miesięcznych w drugim roku badań. Poniżej znaczników podano zawartość 15 WWA w igłach.



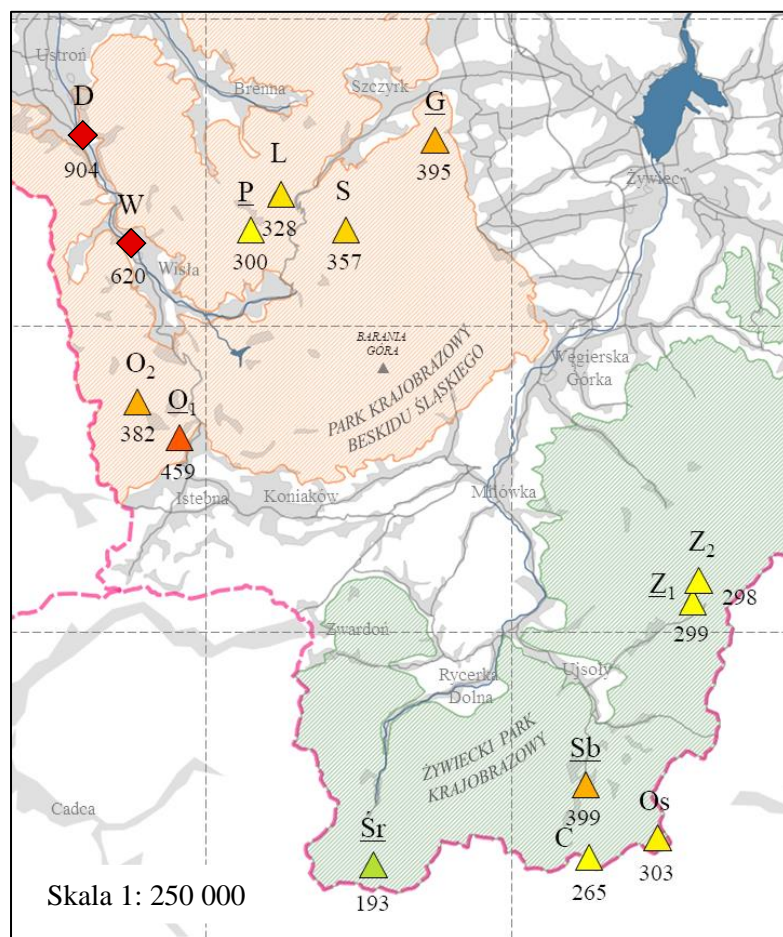
c) Jodła (*A. alba*)



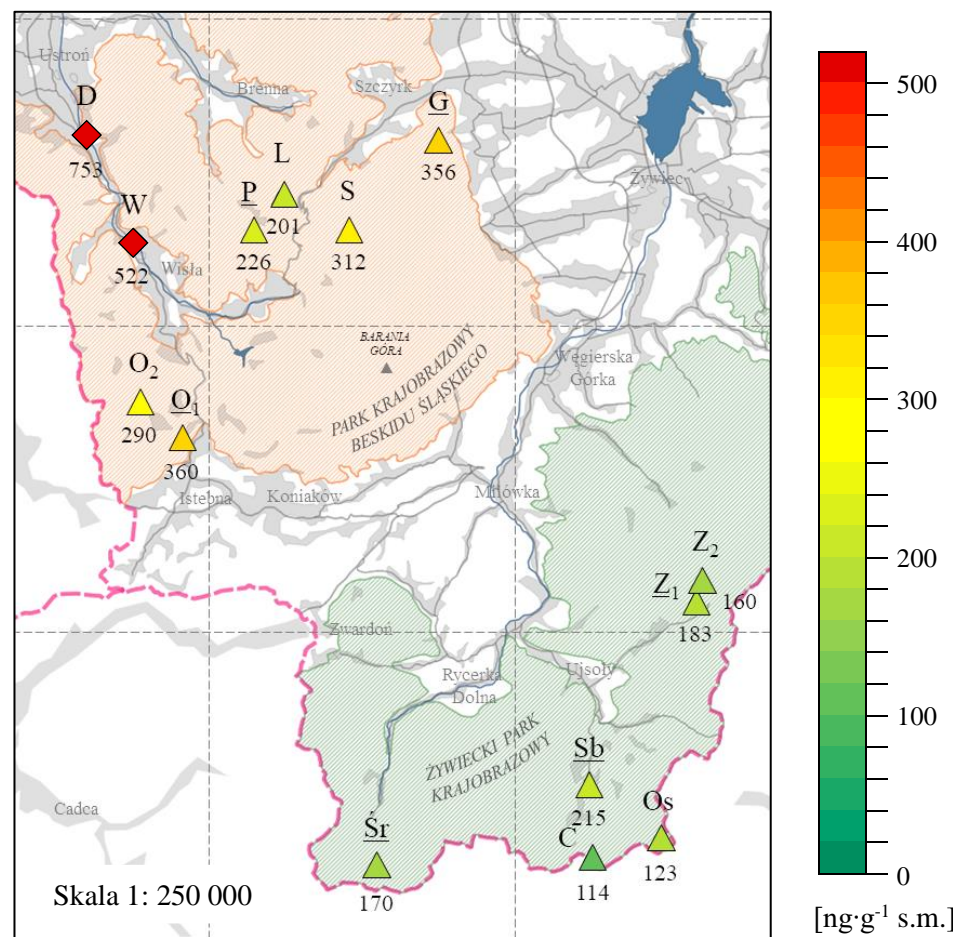
d) Swierk (*P. abies*)

Mapy 5 a i b

Zawartość 15 WWA [ng·g⁻¹ s.m.] w igłach 12-miesięcznych w pierwszym roku badań. Poniżej znaczników podano zawartość 15 WWA w igłach.



c) Jodła (*A. alba*)



d) Swierk (*P. abies*)

Mapy 6a i b

Zawartość 15 WWA [ng·g⁻¹ s.m.] w igłach 12-miesięcznych w drugim roku badań. Poniżej znaczników podano zawartość 15 WWA w igłach.

5.2.2 Zróznicowanie przestrzenne zawartości pyłów zatrzymanych przez igły

Analiza map obrazujących zawartość pyłów w igłach

Na podstawie analizy map (mapy: 7- 10) można zauważyć, że podobnie jak w przypadku analizy 15 WWA, na obydwu badanych obszarach istniały powierzchnie, na których igły jodeł oraz świerków odznaczały się większą zawartością pyłów. Powierzchniami tymi były Olza 1 (O₁) i Salmopol (S) w Beskidzie Śląskim oraz Sobkówka (Sb) w Beskidzie Żywieckim. Do najmniej obciążonych zaliczyć można powierzchnie Oszast (Os), Cicha (C) oraz Leśnica (L).

Zarówno w przypadku wyników uzyskanych dla powierzchni usytuowanych w Beskidzie Śląskim, jak i Beskidzie Żywieckim zawartość pyłów w 6-miesięcznych igłach jodły (*Abies alba*), jak i świerka (*Picea abies*) była mniejsza niż na powierzchniach odniesienia. Przykładowo, dla powierzchni usytuowanej w centrum Wisły (W) zawartość pyłów w 6-miesięcznych igłach świerka wynosiła 1800 i 1940 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ s.m. odpowiednio w pierwszym i drugim roku badań. Na powierzchni usytuowanej w pobliżu drogi ekspresowej (D) odnotowano wyższe wartości - 2000 i 2310 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ s.m (pierwszy i drugi rok badań). Dla porównania, na powierzchniach leśnych w tym czasie ilość pyłów w 6-miesięcznych igłach świerka, w pierwszym roku badań, mieściła się w zakresie od 719 do 1338 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ s.m. a w drugim od 830 do 1300 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ s.m.

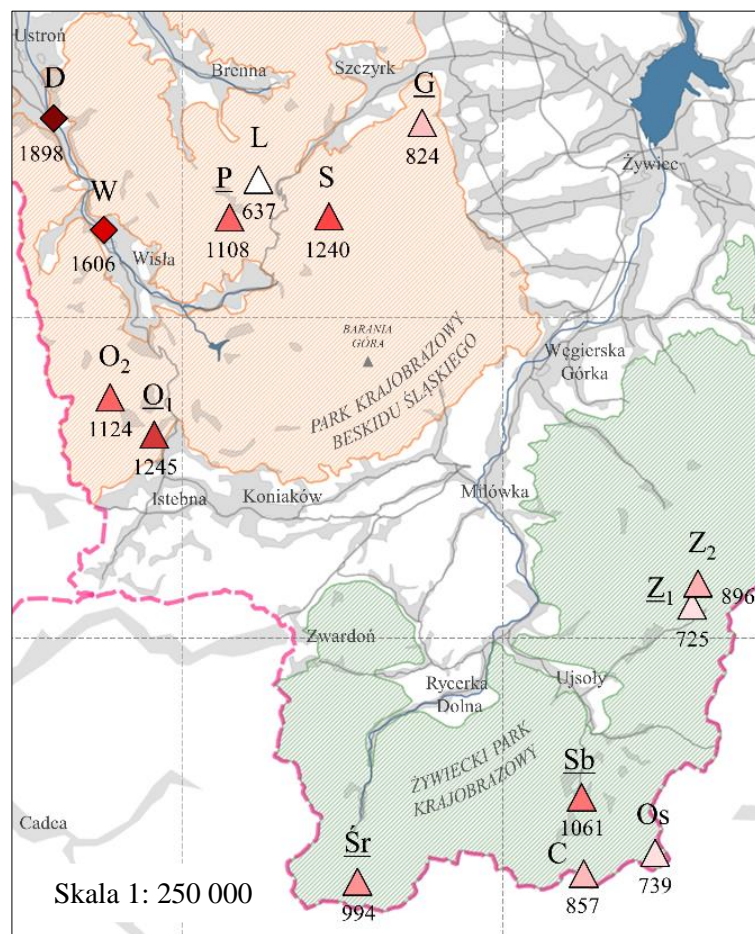
Analiza zależności pomiędzy zawartością pyłów zatrzymanych przez igły a zawartością metali ciężkich i arsenu w pyłach

W tabeli 14 przedstawiono wyniki analizy korelacji pomiędzy zawartością pyłów na powierzchni igieł a ilością metali ciężkich i arsenu w pyłach. U obydwu gatunków w przypadku cynku, ołowiu, miedzi (za wyjątkiem igieł 12-miesięcznych u jodły) oraz niklu (za wyjątkiem igieł 6-miesięcznych u obydwu gatunków) stwierdzono istotną zależność między ilością pyłów a zawartością metali ciężkich w pyłach. Można przyjąć zatem, że w większości przypadków zróznicowanie przestrzenne zawartości pyłów zatrzymanych przez igły odzwierciedlało zróznicowanie depozycji metali ciężkich do ekosystemów leśnych na badanym obszarze.

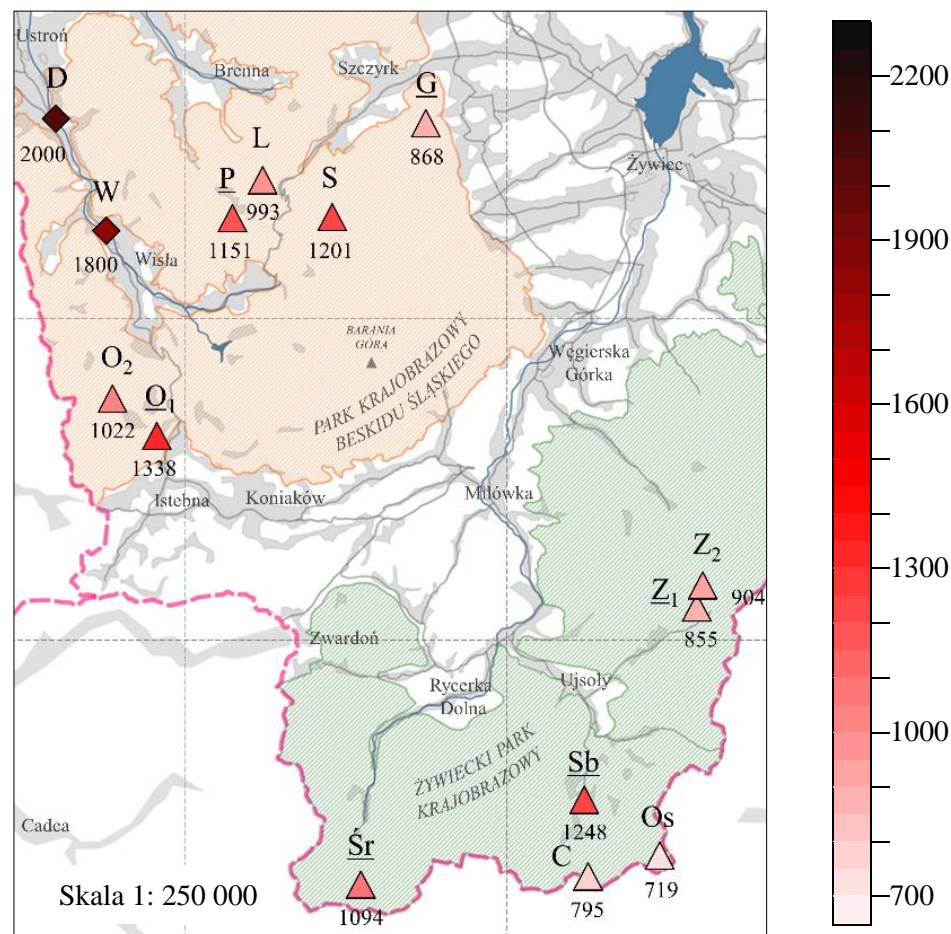
Tabela 14

Wartości współczynników korelacji r-Pearsona wyliczone dla zależności pomiędzy zawartością pyłów na powierzchni igieł a ilością metali ciężkich i arsenu w pyłach. Analizę przeprowadzono dla powierzchni usytuowanych w lasach. Przed analizą zmienne wystandaryzowano względem średniej ($p < 0,05$, $n=24$, * $p < 0,05$, ** $p < 0,01$, *** $p < 0,001$).

Gatunek	Igły	Zn x pyły	Cu x pyły	Pb x pyły	Ni x pyły	As x pyły
<i>Picea abies</i>	6-miesięczne	0,50*	0,52**	0,72***	0,33	0,48*
	12-miesięczne	0,85***	0,49*	0,61***	0,56***	0,20
<i>Abies alba</i>	6-miesięczne	0,68***	0,52*	0,67***	0,30	0,28
	12-miesięczne	0,63***	0,05	0,66***	0,63***	-0,02



a) Jodła (*A. alba*)

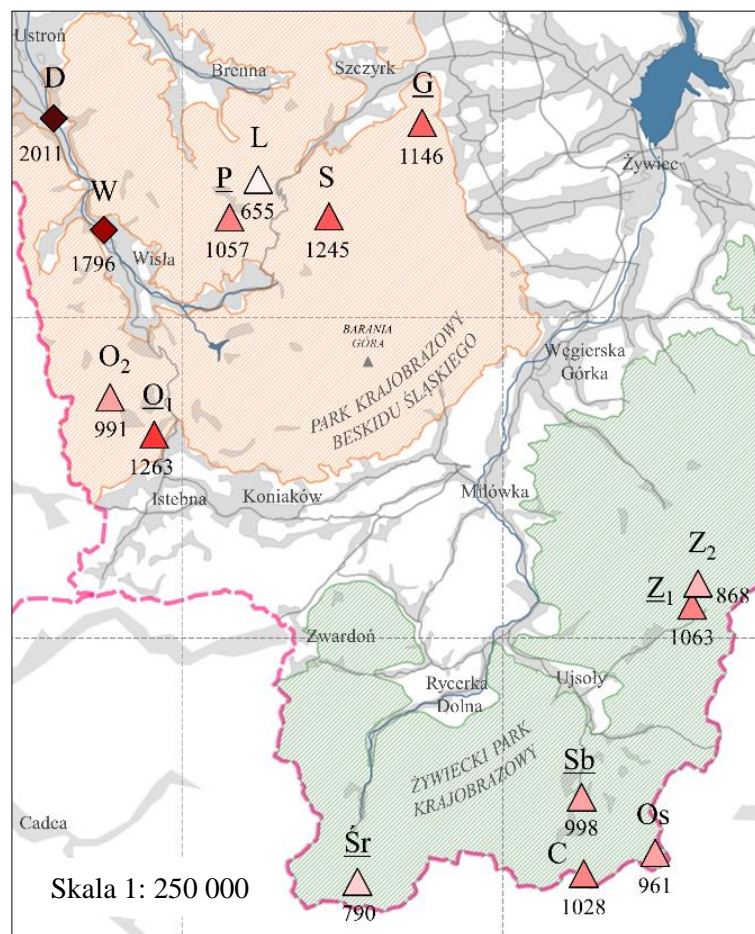


b) Świerk (*P. abies*)

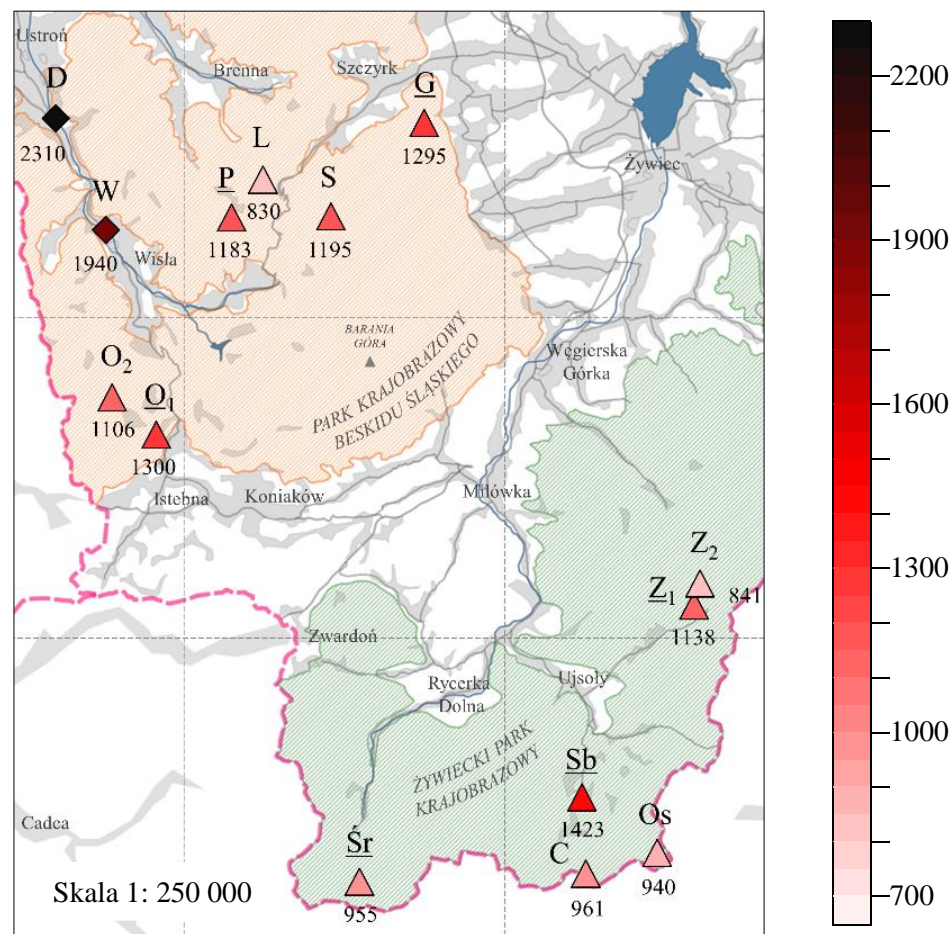
[$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ s.m.]

Mapy 7 a i b

Zawartość pyłów [$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ s.m.] w igłach 6-miesięcznych w pierwszym roku badań. Poniżej znaczników podano zawartość pyłów w igłach.



a) Jodła (*A. alba*)

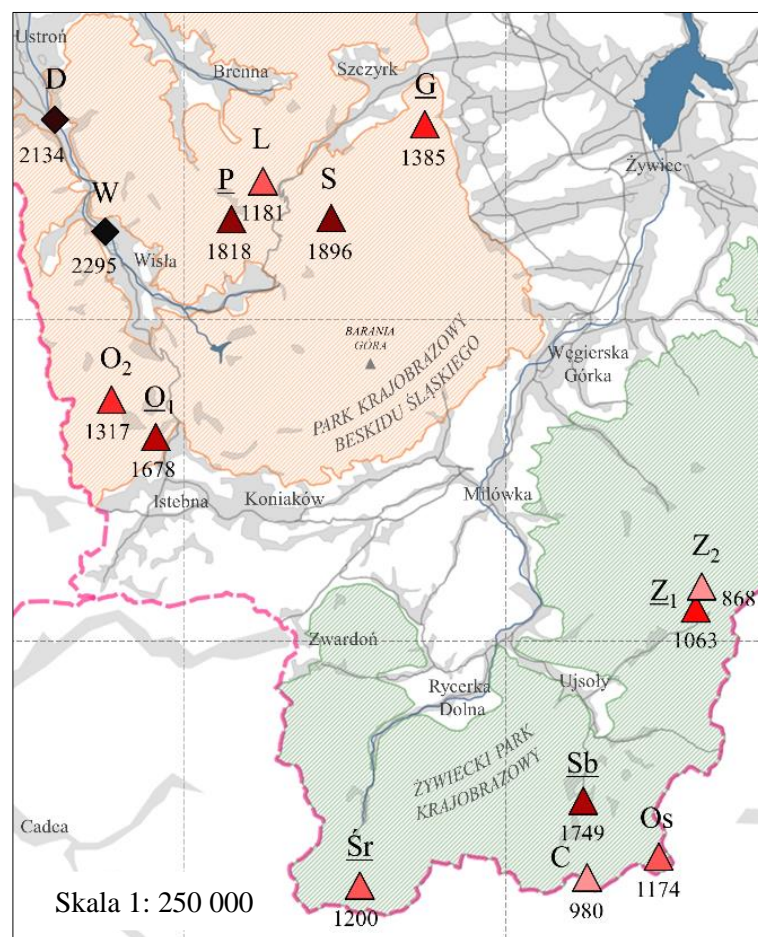


b) Świerk (*P. abies*)

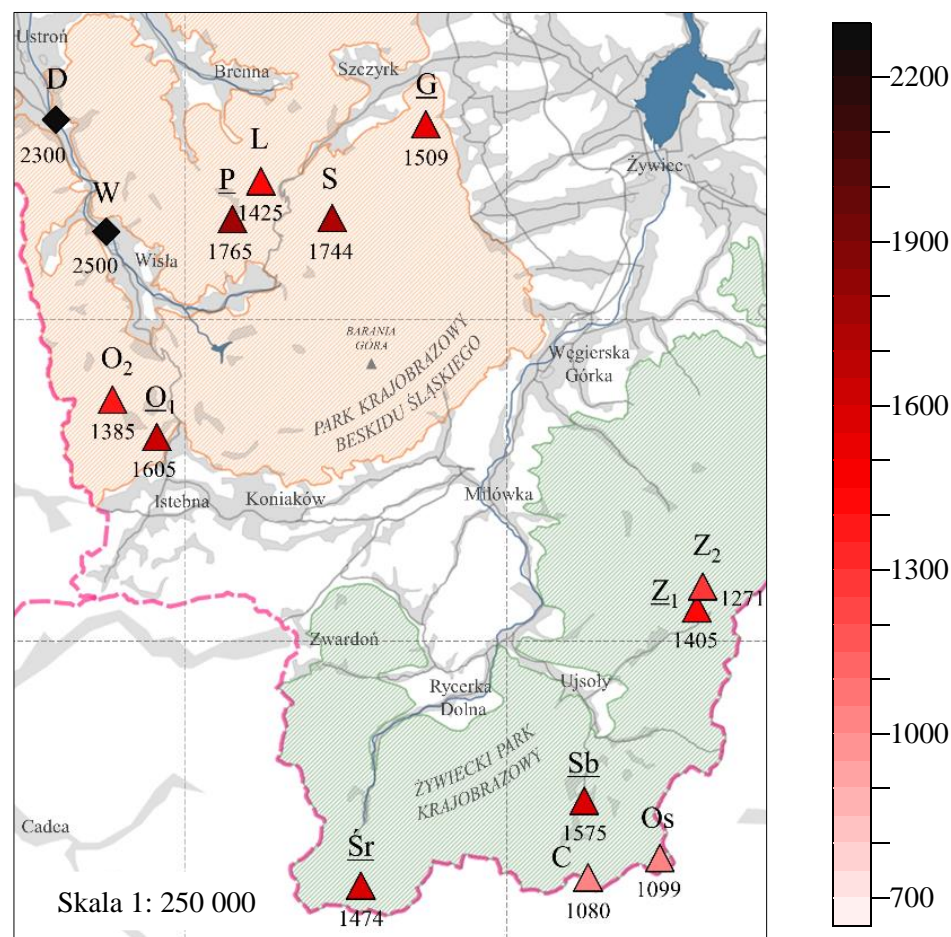
[$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ s.m.]

Mapy 8 a i b

Zawartość pyłów [$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ s.m.] w igłach 6-miesięcznych w drugim roku badań. Poniżej znaczników podano zawartość pyłów w igłach.



a) Jodła (*A. alba*)

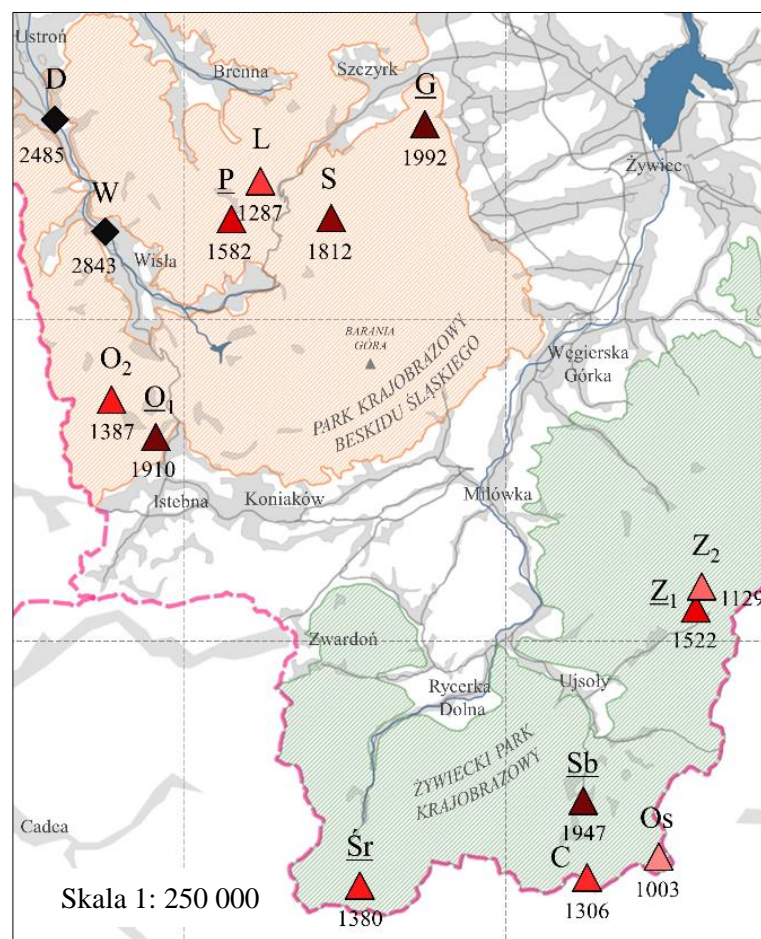


b) Świerk (*P. abies*)

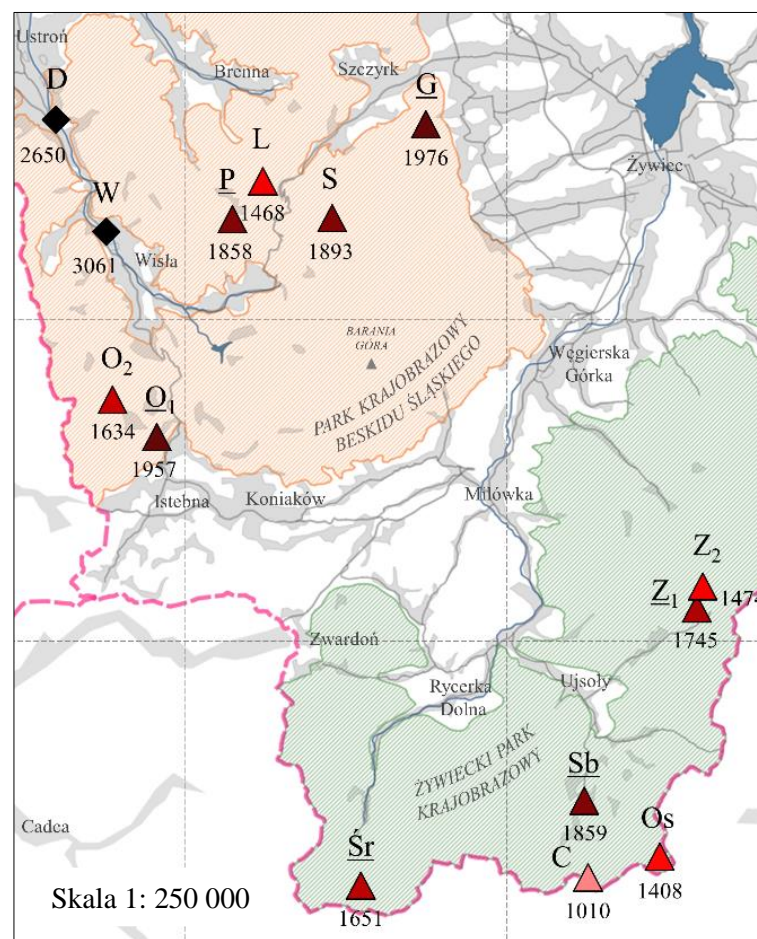
$[\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ s.m.]

Mapy 9 a i b

Zawartość pyłów $[\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ s.m.] w igłach 12-miesięcznych w pierwszym roku badań. Poniżej znaczników podano zawartość pyłów w igłach.



a) Jodła (*A. alba*)



b) Świerk (*P. abies*)

[$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ s.m.]

Mapy 10 a i b

Zawartość pyłów [$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ s.m.] w igłach 12-miesięcznych w drugim roku badań. Poniżej znaczników podano zawartość pyłów w igłach.

5.2.3 Wpływ emisji lokalnych na zróżnicowanie zawartości zanieczyszczeń zatrzymanych przez igły badanych gatunków

W tabeli 15 przedstawiono szacunkową ilość zabudowań oraz długość dróg w odległości do 2,0 km od powierzchni badawczych zlokalizowanych w ekosystemach leśnych. Na rycinie 4 przedstawiono charakterystykę rozmieszczenia zabudowań wokół powierzchni. Zdjęcie 2 przedstawia przykładowy pomiar ilości budynków dla powierzchni Godziszka (G).

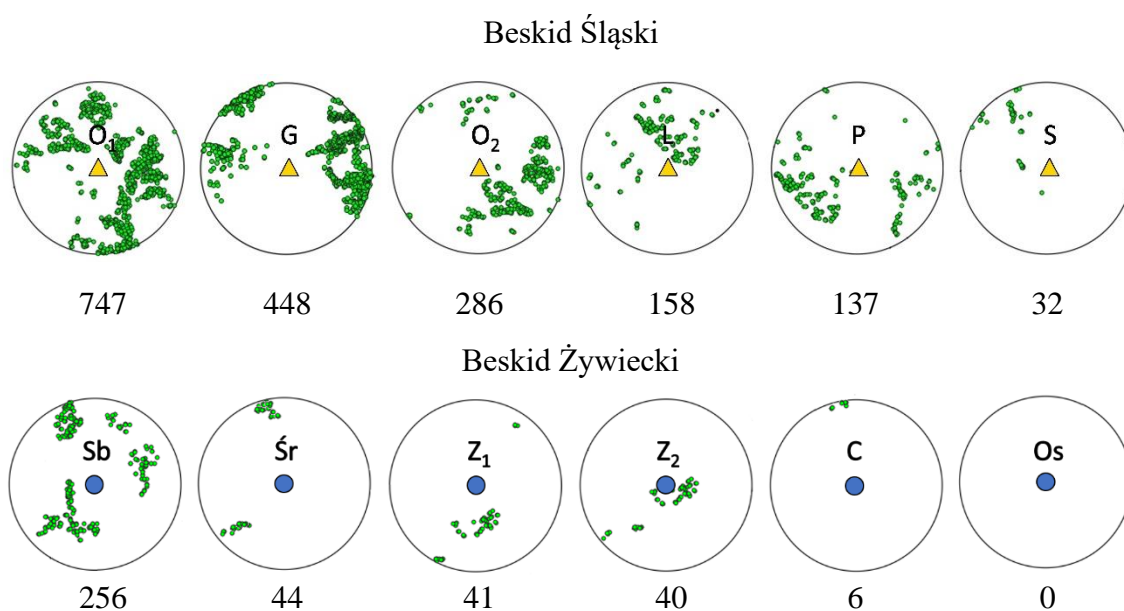
Powierzchniami, które cechowały się największą ilością zabudowań w Beskidzie Śląskim były: Godziszka (G) oraz Olza 1 (O₁) a w Beskidzie Żywieckim - Soblówka (Sb). Powierzchnie te odznaczały się również stosunkowo blisko usytuowaną zabudową o czym świadczą wysokie wartości wskaźnika BTS.

Powierzchnie Olza 1 (O₁) oraz Soblówka (Sb) odznaczały się największą ilością dróg oraz stosunkowo bliską ich lokalizacją (wysoka wartość wskaźnika DR). W przypadku powierzchni: Śrubita (Śr), Oszast (Os) i Cicha (C) leżących w Beskidzie Żywieckim praktycznie nie stwierdzono dróg o utwardzonej nawierzchni.

Tabela 15

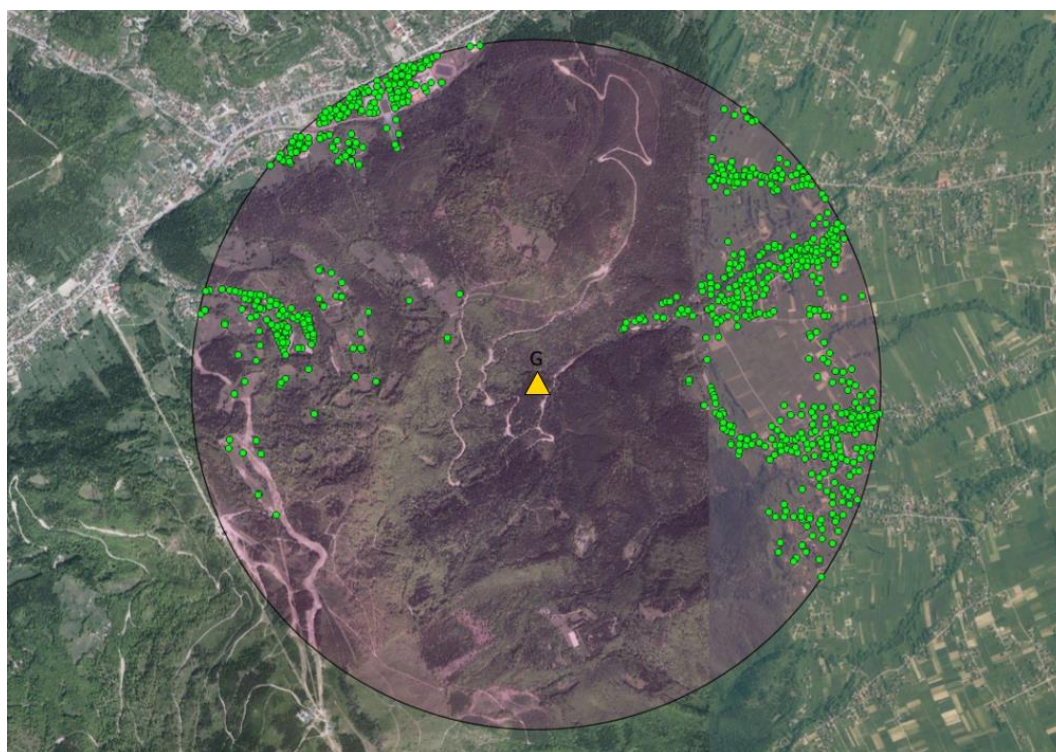
Liczba emitorów oraz wartości wskaźników BTS i DR określające odpowiednio bliskość zabudowań (emitorów powierzchniowych) oraz dróg (emitorów liniowych) od powierzchni badawczych.

Rejon	Pow.	Emitory powierzchniowe (zabudowania)		Emitory liniowe (drogi)	
		Ilość [n]	BTS	Długość [km]	DR
Beskid Śląski	G	448	414	26,6	164
	P	137	183	24,3	204
	O ₁	743	923	60,5	524
	S	32	40	4,4	29
	L	158	179	25,4	180
	O ₂	286	276	27,5	215
Beskid Żywiecki	Z ₁	41	93	8,0	70
	Śr	44	35	0,0	0
	Sb	256	836	26,1	242
	Z ₂	40	54	5,5	35
	Os	0	0	0,0	0
	C	6	6	0,2	1



Rycina 4

Liczba budynków (emitorów punktowych) w odległości do 2,0 km od powierzchni badawczych zlokalizowanych w ekosystemach leśnych w Beskidach.



Zdjęcie 2

Przykładowy pomiar liczby budynków (zielone punkty) znajdujących się w odległości do 2,0 km od powierzchni – powierzchnia Godziszka (G) w Beskidzie Śląskim.

Analiza zależności między zawartością zanieczyszczeń zatrzymanych przez igły a ilością zabudowań i dróg

W tabelach 16 i 17 przedstawiono wartości współczynników korelacji Pearsona pomiędzy ilością zatrzymanych zanieczyszczeń przez igły 12-miesięczne a długością dróg i ilością zabudowań w odległości do 2 km od powierzchni badawczych.

W przypadku jodły stwierdzono istotne zależności pomiędzy ilością dróg i zabudowań a zawartością poszczególnych grup WWA oraz ich całkowitym stężeniem. Nie stwierdzono zależności pomiędzy ilością analizowanych emitorów a zawartością miedzi i arsenu na powierzchni igieł oraz depozycją cynku a ilością zabudowań. W przypadku pozostałych metali ciężkich oraz pyłów występowały istotne zależności.

U świerka, za wyjątkiem 5- i 6-pierścieniowych WWA, odnotowano istotne zależności pomiędzy zawartością wszystkich analizowanych grup zanieczyszczeń a ilością dróg i zabudowań.

Tabela 16

Wartości współczynników korelacji r-Pearsona pomiędzy zawartością zanieczyszczeń powietrza zatrzymanych przez 12-miesięczne igły jodły a ilością dróg i zabudowań w odległości do 2 km od powierzchni badawczych (n= 22, *p<0,5, **p<0,01, ***p<0,001).

<i>A. alba</i>	WWA				Pierwiastki w pyłach					Pyły
	2+3R	4R	5+6R	ΣWWA	Zn	Cu	Pb	Ni	As	
Ilość zabudowań	0,81***	0,64**	0,63**	0,81***	0,40	-0,13	0,59**	0,69***	0,14	0,65**
Długość dróg	0,82***	0,63**	0,63**	0,80***	0,49*	0,05	0,56**	0,75***	0,31	0,67***

Tabela 17

Wartości współczynników korelacji r-Pearsona pomiędzy zawartością zanieczyszczeń powietrza zatrzymanych przez 12-miesięczne igły świerka na powierzchniach w lasach Beskidu Śląskiego i Żywieckiego a ilością dróg i zabudowań w odległości do 2 km od powierzchni badawczych (n=22, *p<0,5, **p<0,01, ***p<0,001).

<i>P. abies</i>	WWA				Pierwiastki w pyłach					Pyły
	2+3R	4R	5+6R	ΣWWA	Zn	Cu	Pb	Ni	As	
Ilość zabudowań	0,75***	0,77***	0,33	0,84***	0,58**	0,51*	0,73***	0,71***	0,49*	0,60**
Długość dróg	0,78***	0,76***	0,27	0,83***	0,64**	0,58**	0,60**	0,76***	0,59**	0,65**

2+3R – 2- i 3-pierścieniowe WWA o charakterze lotnym; 4R - 4-pierścieniowe WWA właściwościach półlotnych, 5+6R – WWA 5- i 6-pierścieniowe występujące w powietrzu głównie w postaci związanej z fazą cząstek stałych.

Analiza zależności między zawartością zanieczyszczeń zatrzymanych przez igły a wskaźnikami BTD i RTD

W tabelach 18 i 19 przedstawiono wartości współczynników korelacji Pearsona pomiędzy zawartością zanieczyszczeń powietrza zatrzymanych przez 12-miesięczne igły jodły (*Abies alba*) i świerka (*Picea abies*) a wskaźnikami BTD i RTD określającymi odpowiednio bliskość wybranych powierzchni od zabudowań oraz dróg. Szczegółowy opis metodyki znajduje się w rozdziale 4.7 (str. 51). Przed analizą dane odnośnie ilości zanieczyszczeń zatrzymanych przez igły zostały wystandaryzowane względem średniej (ze względu na istotne różnice w zawartości niektórych zanieczyszczeń zatrzymanych przez igły występujące między latami badawczymi). Powierzchnię Salmopol (S) wykluczono z analizy jako powierzchnię, która znacznie odbiegała od pozostałych pod względem ilości zanieczyszczeń zatrzymanych przez igły.

Wartości współczynników korelacji r-Pearsona wskazywały na występowanie istotnych zależności pomiędzy odległością od zabudowań i dróg a ilością zanieczyszczeń zatrzymanych przez igły obydwu badanych gatunków. Na ogół im bliżej znajdowały się drogi i zabudowania tym rosła ilość zanieczyszczeń zatrzymywanych przez igły.

W przypadku 12-miesięcznych igieł jodły stwierdzono istotną zależność (na poziomie $p < 0,001$) pomiędzy zawartością poszczególnych grup WWA oraz całkowitą ich zawartością w igłach a bliskością zabudowań (wskaźnikiem BTD) oraz dróg (wskaźnikiem RTD). U świerka nie stwierdzono istotnych zależności między zawartością 5- i 6-pierścieniowych a wskaźnikami BTD i RTD.

U obydwu gatunków stwierdzono istotne zależności pomiędzy parametrami BTD i RTD a zawartością pyłów oraz cynku, ołowiu oraz niklu w pyłach na powierzchni igieł.

Na wykresie 12 przedstawiono analizę PCA przeprowadzoną w oparciu o korelację pomiędzy zawartością poszczególnych grup WWA, zanieczyszczeniami pyłowymi zatrzymanymi przez igły jodły oraz parametrami BTD i RTD. Stwierdzono, że parametr RTD silniej korelował z zawartością lotnych WWA (2+3R), natomiast większy wpływ na zawartość 5- i 6- pierścieniowych WWA (5+6R), 4-pierścieniowych WWA (4R) oraz zawartość pyłów na igłach miała odległość od zabudowań (BTD). U świerka nie stwierdzono takiej prawidłowości (wykres 13).

Tabela 18

Wartości współczynników korelacji r-Pearsona pomiędzy zawartością zanieczyszczeń powietrza zatrzymanych przez 12-miesięczne igły jodły (*Abies alba*) a wskaźnikami BTD i RTD określającymi bliskość wybranych powierzchni od zabudowań oraz dróg (n=22, *p<0,5, **p<0,01, ***p<0,001).

<i>A. alba</i>	WWA				Pierwiastki w pyłach					Pyły
	2+3R	4R	5+6R	ΣWWA	Zn	Cu	Pb	Ni	As	
BTD	0,65**	0,83***	0,79***	0,90***	0,57**	0,23	0,59**	0,67***	0,10	0,76***
RTD	0,81***	0,64**	0,50*	0,82***	0,50*	0,10	0,54**	0,75***	0,27	0,69***

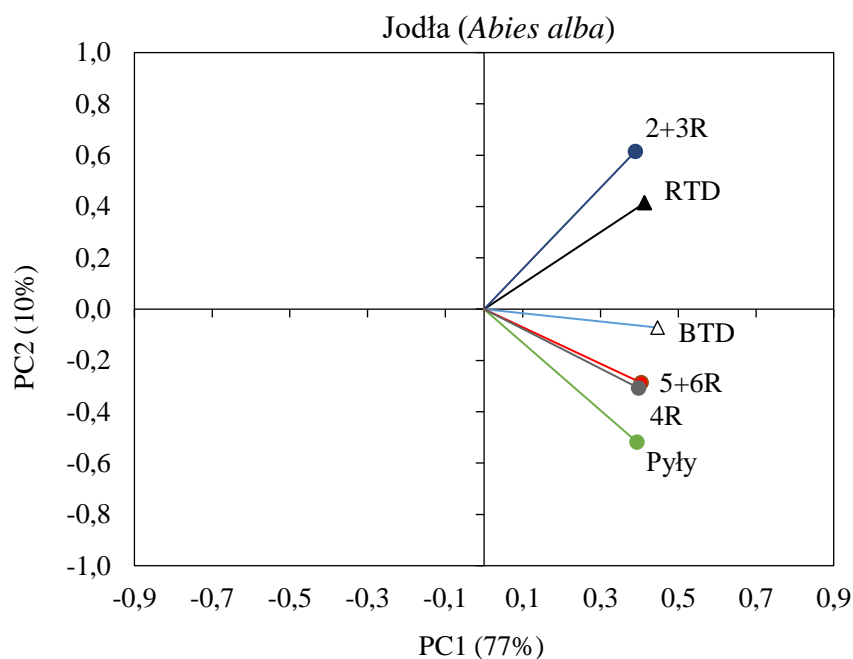
2+3R – 2- i 3-pierścieniowe WWA o charakterze lotnym; 4R - 4-pierścieniowe WWA właściwościach półlotnych, 5+6R – WWA 5- i 6-pierścieniowe występujące w powietrzu głównie w postaci związanej z fazą cząstek stałych.

Tabela 19

Wartości współczynników korelacji r-Pearsona pomiędzy zawartością zanieczyszczeń powietrza zatrzymanych przez 12-miesięczne igły świerka (*Picea abies*) a wskaźnikami BTD i RTD określającymi bliskość wybranych powierzchni od zabudowań oraz dróg (n=22, *p<0,5, **p<0,01, ***p<0,001).

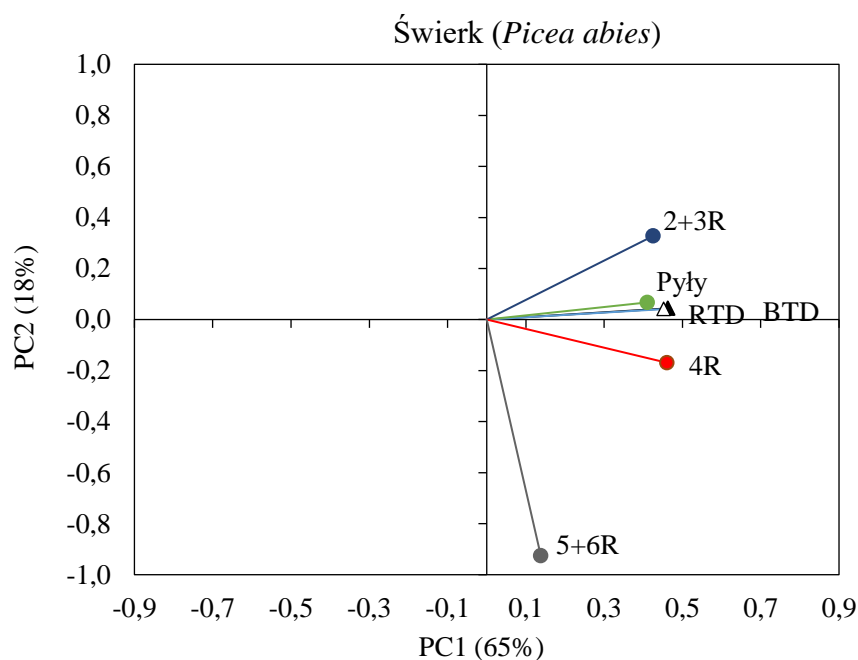
<i>P. abies</i>	WWA				Pierwiastki w pyłach					Pyły
	2+3R	4R	5+6R	ΣWWA	Zn	Cu	Pb	Ni	As	
BTD	0,65**	0,78***	0,17	0,78***	0,62**	0,67**	0,57**	0,9***	0,32	0,62**
RTD	0,76***	0,74***	0,22	0,81***	0,61**	0,59**	0,56**	0,78***	0,55**	0,64**

2+3R – 2- i 3-pierścieniowe WWA o charakterze lotnym; 4R - 4-pierścieniowe WWA właściwościach półlotnych, 5+6R – WWA 5- i 6-pierścieniowe występujące w powietrzu głównie w postaci związanej z fazą cząstek stałych.



Wykres 12

Analiza relacji między zawartością poszczególnych grup WWA oraz pyłów zatrzymanych przez 12-miesięczne igły jodły (*Abies alba*) a wskaźnikami BTD i RTD.



Wykres 13

Analiza relacji między zawartością poszczególnych grup WWA oraz pyłów zatrzymanych przez 12-miesięczne igły świerka (*Picea abies*) a wskaźnikami BTD i RTD.

5.3 Analiza profilu oraz wskaźników WWA

5.3.1 Udział procentowy poszczególnych grup WWA

Ponieważ, zarówno u jodły jak i u świerka, w Beskidzie Śląskim i Beskidzie Żywieckim nie stwierdzono istotnych statystycznie różnic w procentowej zawartości poszczególnych grup WWA w igłach pomiędzy pierwszym a drugim rokiem badań przeprowadzono analizę łączną dla obydwu lat.

Igły jodły (Abies alba)

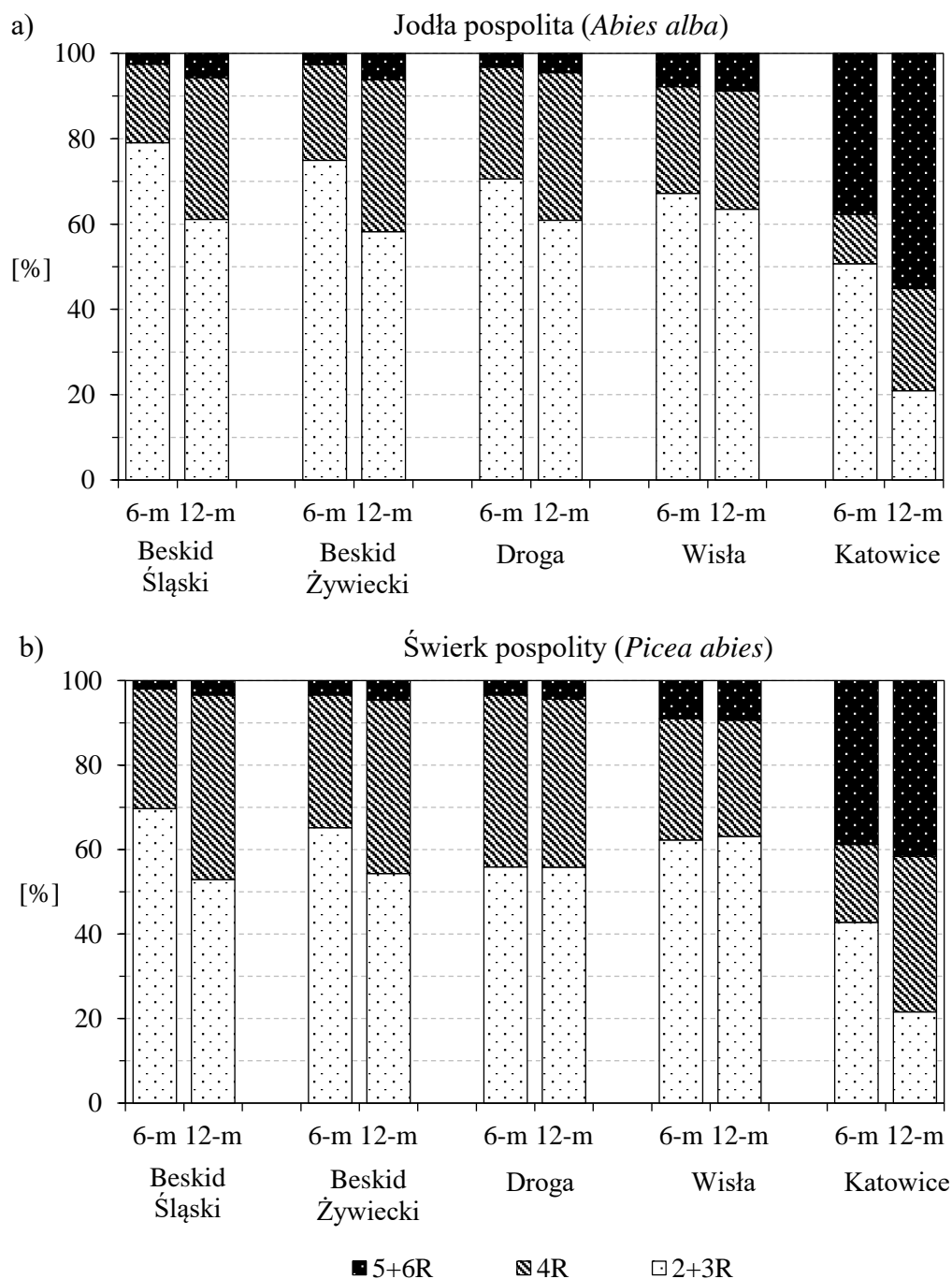
Zawartość procentową poszczególnych grup WWA w igłach jodły przedstawiono na wykresie 14a. Analizę porównawczą procentowej zawartości poszczególnych grup WWA w Beskidzie Śląskim i Beskidzie Żywieckim przedstawiono w tabeli 20.

Zarówno w Beskidzie Śląskim, jak i Beskidzie Żywieckim udział procentowy węglowodorów lotnych (2- i 3-pierścieniowych) w igłach *Abies alba* był istotnie większy u igieł 6-miesięcznych niż u 12-miesięcznych. Udział procentowy 2- i 3-pierścieniowych WWA, cechujących się większą lotnością niż związki 5- i 6-pierścieniowe, zarówno w Beskidzie Śląskim, jak i Beskidzie Żywieckim w igłach 6-miesięcznych wynosił >75% natomiast w igłach 12-miesięcznych <62%. Zawartość półlotnych (4-pierścieniowych) oraz występujących głównie w postaci związanej z fazą cząstek stałych WWA (5-i 6-pierścieniowych) w igłach była istotnie statystycznie mniejsza w igłach 6-miesięcznych w stosunku do igieł 12-miesięcznych w obydwu partiach Beskidów (tabela 20). Zawartość węglowodorów 5- i 6-pierścieniowych w igłach jodły, zarówno w Beskidzie Śląskim, jak i Beskidzie Żywieckim była stosunkowo niewielka. W igłach 6-miesięcznych ich zawartość wynosiła ~2,5% natomiast w igłach 12-miesięcznych ~6%. Większą ich zawartość stwierdzono w Wiśle (7,9 i 8,8% odpowiednio w igłach 6- i 12-miesięcznych) i w Katowicach (37,7 i 55,1% odpowiednio w igłach 6- i 12-miesięcznych) (tabela 21).

Igły świerka (*Picea abies*)

Zawartość procentową analizowanych grup WWA w igłach świerka przedstawiono na wykresie 14b. Porównanie procentowej zawartości poszczególnych grup WWA w Beskidzie Śląskim i Beskidzie Żywieckim przedstawiono w tabeli 20.

W Beskidzie Śląskim stwierdzono większy udział związków lotnych (2- i 3-pierścieniowych) w 6-miesięcznych igłach świerka (71,2%) w porównaniu do igieł 12- miesięcznych (53, %). W przypadku węglowodorów 4- pierścieniowych w Beskidzie Śląskim stwierdzono ich większy udział w igłach 12-miesięcznych (42,8%) w stosunku do igieł 6-miesięcznych (26,8%). Procentowa zawartość węglowodorów 5- i 6-pierścieniowych w igłach obydwu roczników była niewielka (<5% całkowitej sumy WWA) (tabela 20). Podobnie jak u jodły procentowy udział węglowodorów 5- i 6- pierścieniowych był wyższy na powierzchniach porównawczych – Wiśle (8,9 i 9,3% odpowiednio w igłach 6- i 12-miesięcznych) i w Katowicach (38,7 i 41,7% odpowiednio w igłach 6- i 12-miesięcznych) (tabela 21) niż na powierzchniach zlokalizowanych w Beskidzie Śląskim i Beskidzie Żywieckim (tabela 20).



Wykresy 14 a i b

Udział procentowy poszczególnych grup WWA w 6- i 12-miesięcznych igłach jodły pospolitej (a) i świerka pospolitego (b). Ponieważ nie stwierdzono istotnych różnic między procentową zawartością poszczególnych grup WWA w igłach pomiędzy pierwszym a drugim rokiem badań na wykresie przedstawiono wartości średnie dla obydwu lat (dla powierzchni w Katowicach przedstawiono wyniki z drugiego roku roku badań). 2+3R – 2- i 3-pierścieniowe WWA o charakterze lotnym; 4R – 4-pierścieniowe WWA właściwościach półlotnych, 5+6R – WWA 5- i 6-pierścieniowe występujące w powietrzu głównie w postaci związanej z fazą cząstek stałych.

Tabela 20

Udział procentowy poszczególnych grup WWA w igłach jodły (*Abies alba*) oraz świerka (*Picea abies*) (średnia \pm odch. st). Grupy homogenne oznaczono tymi samymi literami (ANOVA, *post-hoc* Tukey, $p < 0,05$, $n=6$).

Gatunek		Beskid Śląski		Beskid Żywiecki	
		Igły 6-m. [%]	Igły 12-m. [%]	Igły 6-m. [%]	Igły 12-m. [%]
Jodła (<i>Abies alba</i>)	2+3R	79,8 \pm 6,9b	61,7 \pm 7,2a	74,7 \pm 6,5b	59,2 \pm 7,3a
	4R	17,9 \pm 4,4a	32,9 \pm 9,1b	22,5 \pm 3,1a	34,8 \pm 8,4b
	5+6R	2,4 \pm 0,8a	5,4 \pm 1,8b	2,7 \pm 0,9a	6,1 \pm 1,6b
Świerk (<i>Picea abies</i>)	2+3R	71,2 \pm 12,7b	53,7 \pm 8,6a	68,3 \pm 9,0ab	56,2 \pm 8,0a
	4R	26,8 \pm 13,4a	42,8 \pm 10,8b	27,9 \pm 11,7a	39,0 \pm 10,0ab
	5+6R	2,0 \pm 0,5a	3,4 \pm 1,2ab	3,7 \pm 1,3ab	4,8 \pm 1,5b

2+3R – 2- i 3-pięścieniowe WWA o charakterze lotnym; 4R – 4-pięścieniowe WWA właściwościach półlotnych, 5+6R – WWA 5- i 6-pięścieniowe występujące w powietrzu głównie w postaci związanej z fazą cząstek stałych.

Tabela 21

Udział procentowy poszczególnych grup WWA w igłach jodły (*Abies alba*) oraz świerka (*Picea abies*) na powierzchniach odniesienia – w Wiśle, w pobliżu drogi ekspresowej i w Katowicach.

Gatunek		Droga		Wiśła		Katowice	
		Igły 6-m. [%]	Igły 12-m. [%]	Igły 6-m. [%]	Igły 12-m. [%]	Igły 6-m. [%]	Igły 12-m. [%]
Jodła (<i>Abies alba</i>)	2+3R	70,6	60,9	67,2	63,5	50,7	20,9
	4R	26,2	34,6	25,0	27,7	11,6	24
	5+6R	3,2	4,4	7,9	8,8	37,7	55,1
Świerk (<i>Picea abies</i>)	2+3R	55,9	55,8	62,3	63,1	42,8	21,6
	4R	40,7	39,8	28,7	27,5	18,4	36,8
	5+6R	3,3	4,4	8,9	9,3	38,7	41,7

2+3R – 2- i 3-pięścieniowe WWA o charakterze lotnym; 4R – 4-pięścieniowe WWA właściwościach półlotnych, 5+6R – WWA 5- i 6-pięścieniowe występujące w powietrzu głównie w postaci związanej z fazą cząstek stałych.

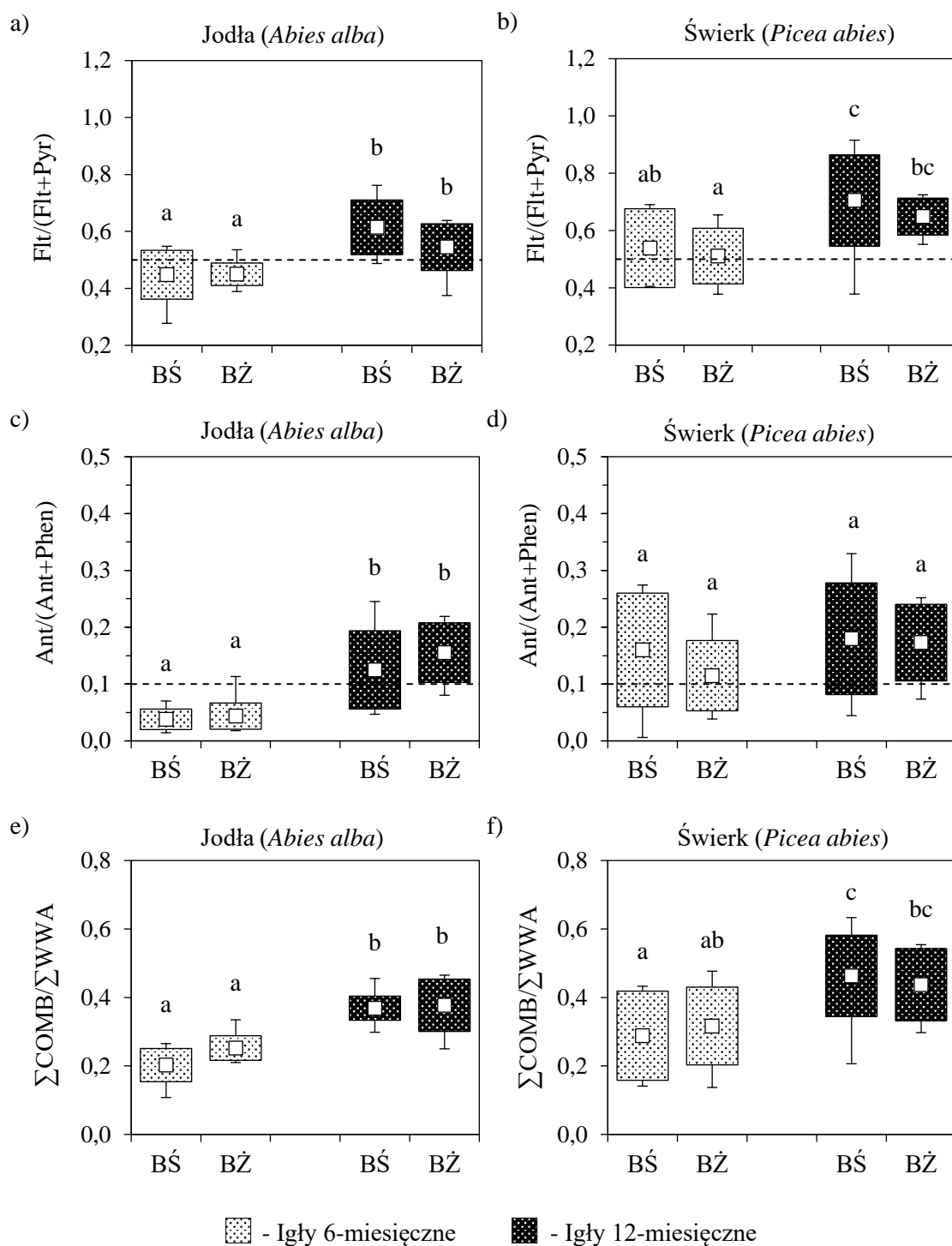
5.3.2 Analiza wskaźników WWA

Ponieważ zarówno w Beskidzie Śląskim, jak i Beskidzie Żywieckim wartości analizowanych wskaźników wyliczone dla igieł 6- jak i 12-miesięcznych nie różniły się istotnie pomiędzy latami badawczymi (test t-studenta, $p < 0,05$) przeprowadzono analizę łącznie dla obydwu lat.

Wartości wskaźników $\text{Flt}/(\text{Flt} + \text{Pyr})$ u 12-miesięcznych igieł jodeł oraz świerków pochodzących z Beskidu Śląskiego i Beskidu Żywieckiego były istotnie wyższe od uzyskanych dla igieł 6-miesięcznych (wykresy 15a i 15b, tabela 22). U jodły wartości średnie $\text{Flt}/(\text{Flt} + \text{Pyr})$ wyliczone dla igieł 6-miesięcznych były mniejsze od 0,50 co wskazuje, że potencjalnym źródłem WWA w okresie wiosenno-letnim były procesy spalania ropy naftowej (De La Torre- Roche 2009). W przypadku igieł 12-miesięcznych uzyskano wartości wskazujące na pirogeniczne spalanie biomasy lub węgla ($\text{Flt}/(\text{Flt} + \text{Pyr}) > 0,5$) (Yunker i wsp 2002, De La Torre- Roche 2009). U świerka w obydwu latach badań średnia wartość ($\text{Flt}/(\text{Flt} + \text{Pyr})$) zarówno dla igieł 6- jak i 12-miesięcznych wskazywała na pirogeniczne pochodzenie WWA (wykres 15b).

W przypadku jodły stwierdzono istotne różnice pomiędzy wartościami $\text{Ant}/(\text{Ant} + \text{Phen})$ wyliczonymi dla igieł 6- i 12-miesięcznych. U jodły w przypadku igieł 12-miesięcznych średnie wartości wskaźników obliczonych dla Beskidu Śląskiego i Żywieckiego były większe od 0,1 co wskazywało na pirogeniczne pochodzenie WWA (Pies i wsp. 2008) (wykres 15c). U świerka nie stwierdzono istotnych różnic $\text{Ant}/(\text{Ant} + \text{Phen})$ zarówno pomiędzy badanymi rocznikami igieł jak i partiami Beskidów a średnia wartość omawianego wskaźnika ($\text{Ant}/(\text{Ant} + \text{Phen}) < 0,1$) wskazywała na pirogeniczne pochodzenie WWA oznaczanych w igłach (wykres 15d).

Wartości wskaźników $\Sigma\text{COMB}/\Sigma\text{WWA}$ przedstawiono na wykresach 15e i 15f oraz w tabeli 22. U jodły analiza współczynnika $\Sigma\text{COMB}/\Sigma\text{WWA}$, wyrażającego stosunek węglowodorów powstających głównie w procesach pirogenicznych ($\Sigma\text{COMB} = \text{Flt} + \text{Pyr} + \text{BaA} + \text{Chry} + \text{BbF} + \text{BkF} + \text{BaP} + \text{BghiP} + \text{IcdP}$) do całkowitej zawartości WWA w igłach (ΣWWA), wykazała istotnie większe wartości u igieł 12-miesięcznych w stosunku do igieł 6-miesięcznych. W przypadku świerka, w Beskidzie Śląskim stwierdzono istotne większe wartości $\Sigma\text{COMB}/\Sigma\text{WWA}$ u igieł 12-miesięcznych w stosunku do igieł 6-miesięcznych. W przypadku Beskidu Żywieckiego nie stwierdzono istotnych różnic między analizowanymi rocznikami igieł.



Wykresy 15 a- f

Wartości analizowanych współczynników otrzymane dla jodły (a, c, e) oraz świerka (b, d, f). BŚ - Beskid Śląski, BŻ - Beskid Żywiecki. Znacznik – średnia, ramka – odchylenie standardowe, wąsy – wartość minimalna i maksymalna. Linia przerywaną oznaczono wartości progowe, powyżej których uznaje się, że głównym źródłem emisji WWA jest spalanie pirogeniczne. Grupy homogenne oznaczono tymi samymi literami (ANOVA, *post-hoc* test Tukey'a, $p < 0,05$, $n = 12$).

Tabela 22

Wartości wybranych wskaźników otrzymane dla jodły pospolitej (*Abies alba*) (średnia \pm odchylenie standardowe). Ponieważ nie stwierdzono istotnych statystycznie różnic między kolejnymi latami badań przedstawiono wartości średnie dla obydwu lat (dla powierzchni w Katowicach przedstawiono wyniki z drugiego roku badań). Grupy homogenne oznaczono tymi samymi literami (ANOVA, *post-hoc* Tukey, $p < 0,05$, $n = 12$).

Jodła (<i>Abies alba</i>)	Powierzchnie odniesienia									
	Beskid Śląski		Beskid Żywiecki		Droga ekspresowa (D)		Wisła centrum (W)		Katowice (K)	
	Igły 6-m.	Igły 12-m.	Igły 6-m.	Igły 12-m.	Igły 6-m.	Igły 12-m.	Igły 6-m.	Igły 12-m.	Igły 6-m.	Igły 12-m.
Ant/(Ant+Phen)	0,04 \pm 0,02a	0,12 \pm 0,07b	0,04 \pm 0,02a	0,16 \pm 0,05b	0,02	0,03	0,04	0,06	0,03	0,11
Flt/(Flt+Pyr)	0,45 \pm 0,09a	0,61 \pm 0,10b	0,45 \pm 0,04a	0,54 \pm 0,08b	0,26	0,35	0,63	0,65	0,51	0,52
Σ COMB/ Σ WWA	0,20 \pm 0,05a	0,37 \pm 0,04b	0,25 \pm 0,04a	0,38 \pm 0,08b	0,29	0,37	0,33	0,38	0,47	0,75

Tabela 23

Wartości wybranych wskaźników otrzymane dla świerka pospolitego (*Picea abies*) (średnia \pm odchylenie standardowe). Ponieważ nie stwierdzono istotnych statystycznie różnic między kolejnymi latami badań przedstawiono wartości średnie dla obydwu lat (dla powierzchni w Katowicach przedstawiono wyniki z drugiego roku badań). Grupy homogenne oznaczono tymi samymi literami (ANOVA, *post-hoc* Tukey, $p < 0,05$, $n = 12$).

Świerk (<i>Picea abies</i>)	Powierzchnie odniesienia									
	Beskid Śląski		Beskid Żywiecki		Droga ekspresowa (D)		Wisła centrum (W)		Katowice (K)	
	Igły 6-m.	Igły 12-m.	Igły 6-m.	Igły 12-m.	Igły 6-m.	Igły 12-m.	Igły 6-m.	Igły 12-m.	Igły 6-m.	Igły 12-m.
Ant/(Ant+Phen)	0,54 \pm 0,14ab	0,71 \pm 0,16c	0,51 \pm 0,10a	0,65 \pm 0,06bc	0,03	0,04	0,02	0,03	0,13	0,11
Flt/(Flt+Pyr)	0,16 \pm 0,10a	0,18 \pm 0,10a	0,11 \pm 0,06a	0,17 \pm 0,07a	0,49	0,46	0,73	0,79	0,59	0,58
Σ COMB/ Σ WWA	0,29 \pm 0,13a	0,46 \pm 0,12c	0,32 \pm 0,11ab	0,44 \pm 0,11bc	0,44	0,44	0,38	0,37	0,71	0,77

5.3.3 Analizy wielowymiarowe

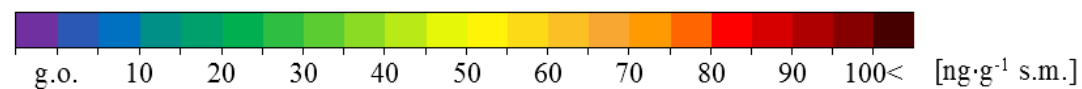
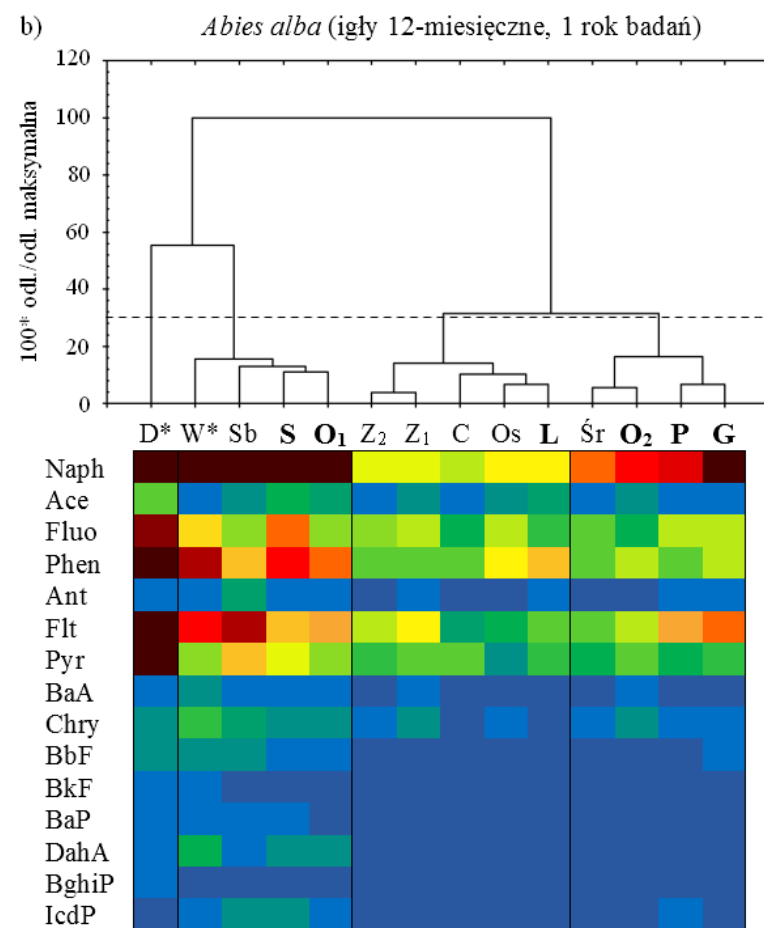
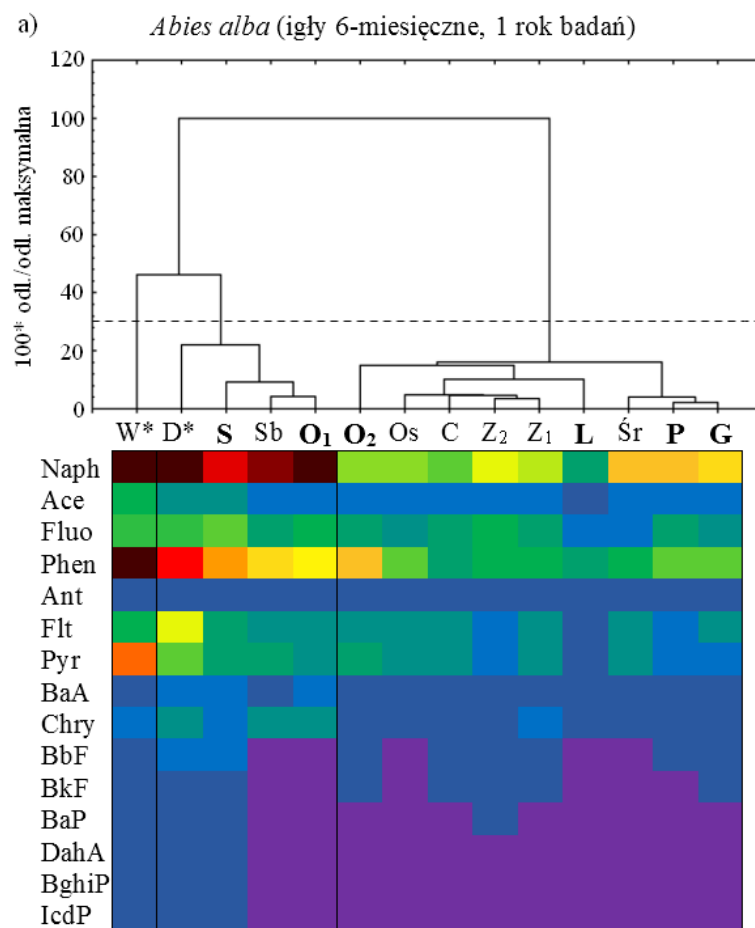
Analiza skupień

Wykresy od 16 do 19 przedstawiają wyniki aglomeracji obiektów uzyskane za pomocą analizy skupień przeprowadzonej przy wykorzystaniu metody aglomeracji Warda. Celem przeprowadzonej analizy było wskazanie powierzchni podobnych pod kątem profilu związków z grupy WWA w igłach.

W przypadku analiz przeprowadzonych dla igieł jodły w pierwszym roku badań powierzchnie: Salmopol (S) i Olza 1 (O_1) zlokalizowane w Beskidzie Śląskim oraz powierzchnia Sobkówka (Sb) znajdująca się w Beskidzie Żywieckim miały zbliżony profil WWA do powierzchni odniesienia. Igły 6-miesięczne zbierane z wyżej wymienionych powierzchni (S, O_1 i Sb) tworzyły skupienie z powierzchnią Droga (D) (wykres 16a), a igły 12-miesięczne z powierzchnią Wisła (wykres 16b).

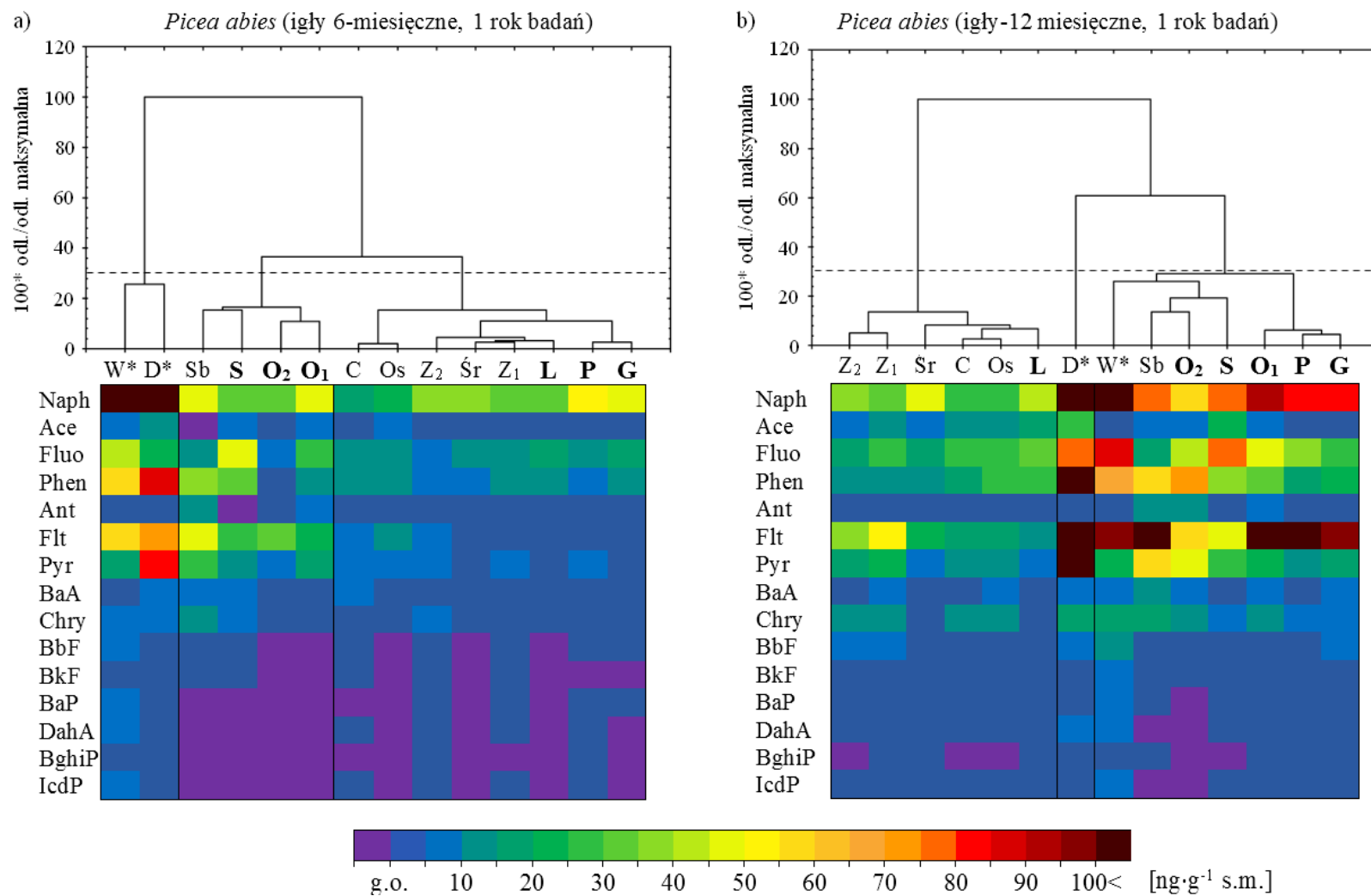
Analiza przeprowadzona dla 12-miesięcznych igieł świerka w pierwszym roku badań wykazała podobieństwo profilu WWA w przypadku igieł pochodzących z Wisły (W), pięciu powierzchni znajdujących się w Beskidzie Śląskim (Salmopol (S), Olza 1 (O_1), Olza 2 (O_2), Wilczy Potok (P) i Godziszka (G)) oraz powierzchni Sobkówka (Sb) leżącej w Beskidzie Żywieckim (wykres 17b). W przypadku igieł 6-miesięcznych, dla powierzchni zlokalizowanych w lasach nie stwierdzono podobieństwa ich profili WWA do igieł pochodzących z powierzchni odniesienia.

W drugim roku badań zarówno w przypadku analiz przeprowadzonych dla igieł jodły, jak i świerka w przypadku wszystkich powierzchni znajdujących się w lasach nie stwierdzono podobieństwa profilu WWA do powierzchni odniesienia (D) i (W). Analiza przeprowadzona dla 12-miesięcznych igieł jodły oraz 6-miesięcznych igieł świerka wykazała zbliżony profil WWA powierzchni: Salmopol (S), Olza 1 (O_1) oraz Sobkówka (Sb) (powierzchnie te wchodziły w skład jednego skupienia).



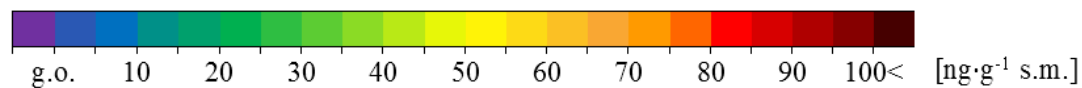
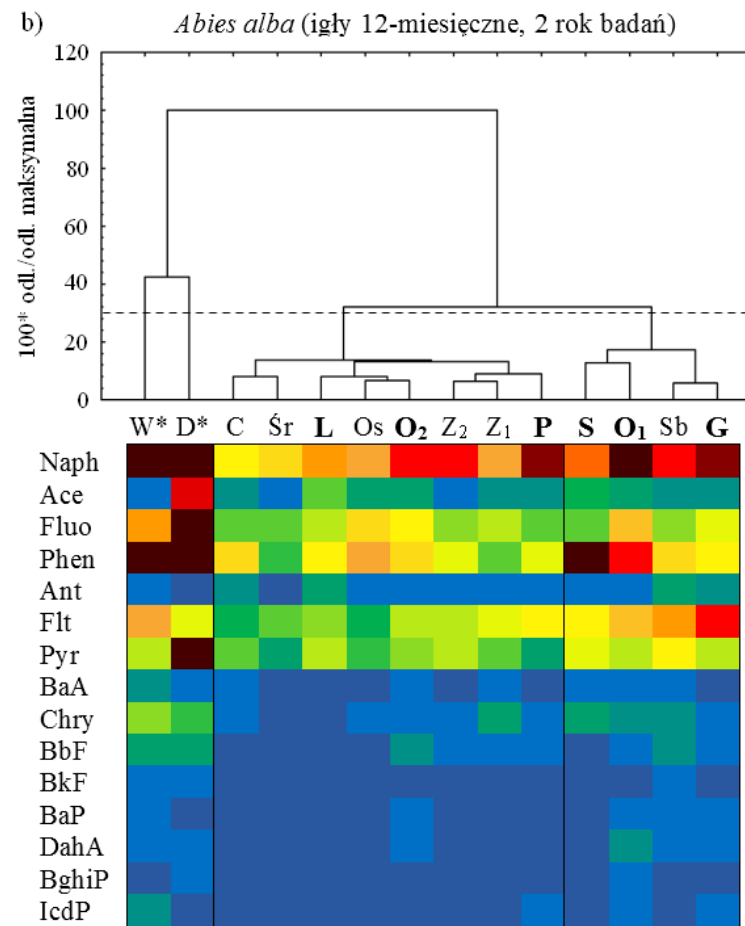
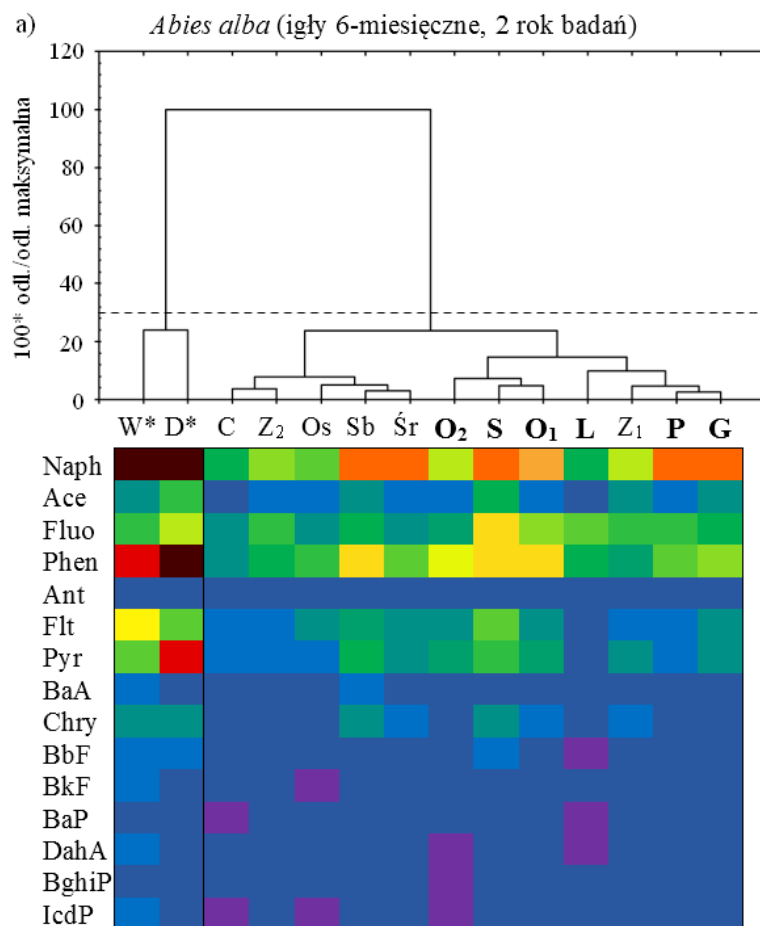
Wykresy 16 a i b

Wyniki grupowania obiektów - igły jodły (*Abies alba*), pierwszy rok badań (*pow. dodatkowe).



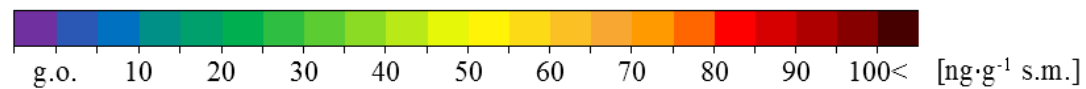
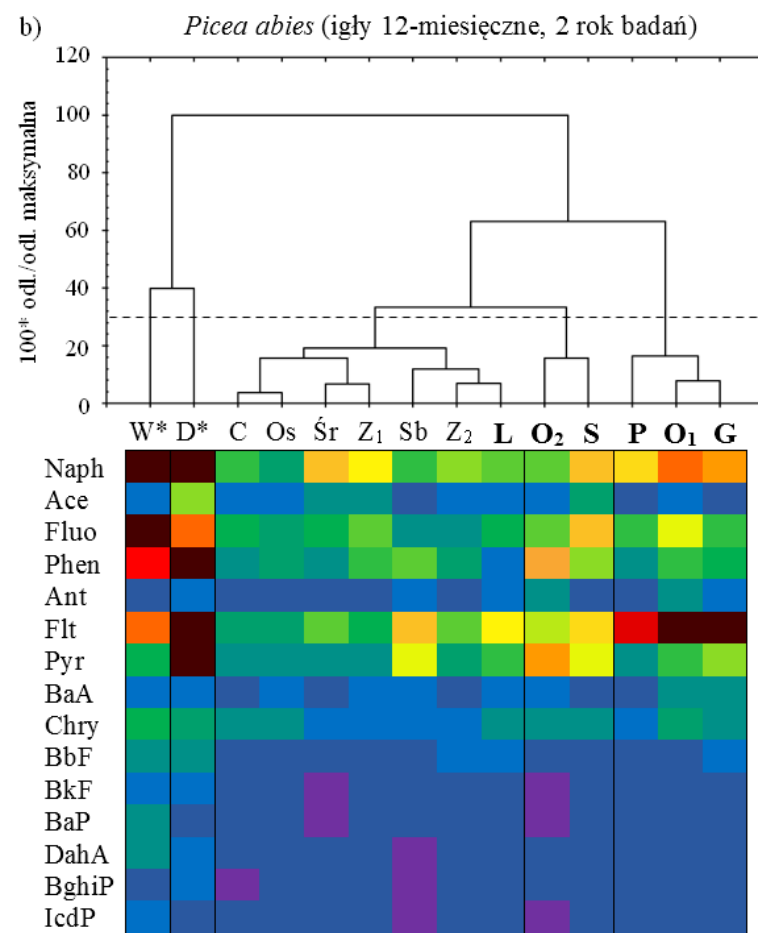
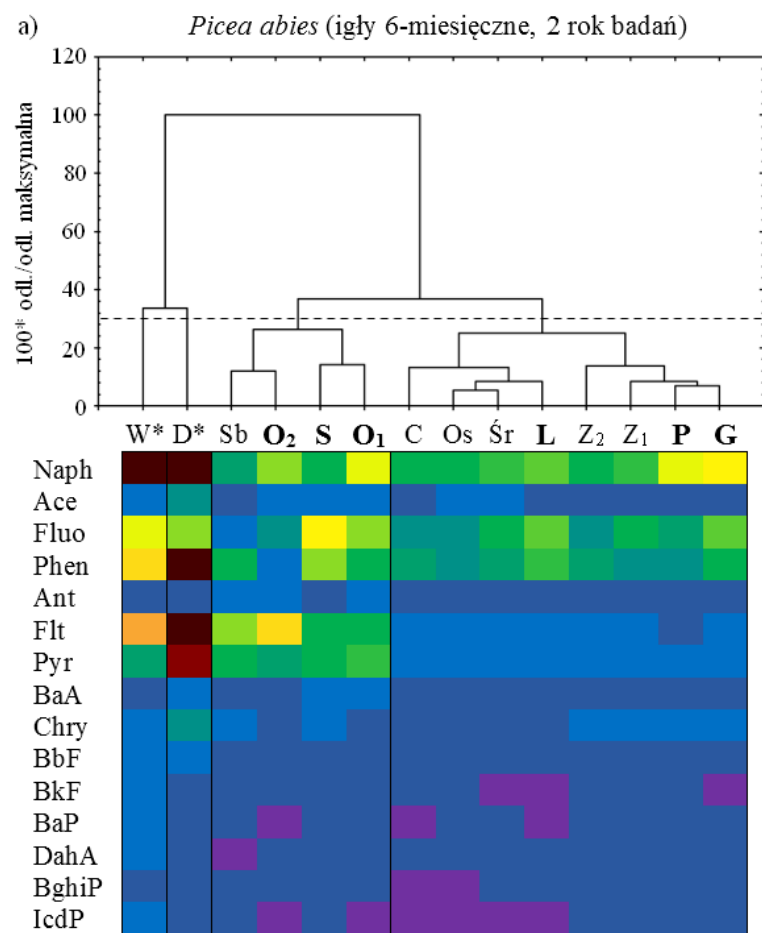
Wykresy 17 a i b

Wyniki grupowania obiektów - igły świerka (*Picea abies*), pierwszy rok badań (*pow. dodatkowe).



Wykresy 18 a i b

Wyniki grupowania obiektów - igły jodły (*Abies alba*), drugi rok badań (*pow. dodatkowe).



Wykresy 19 a i b

Wyniki grupowania obiektów - igły świerka (*Picea abies*), drugi rok badań (*pow. dodatkowe).

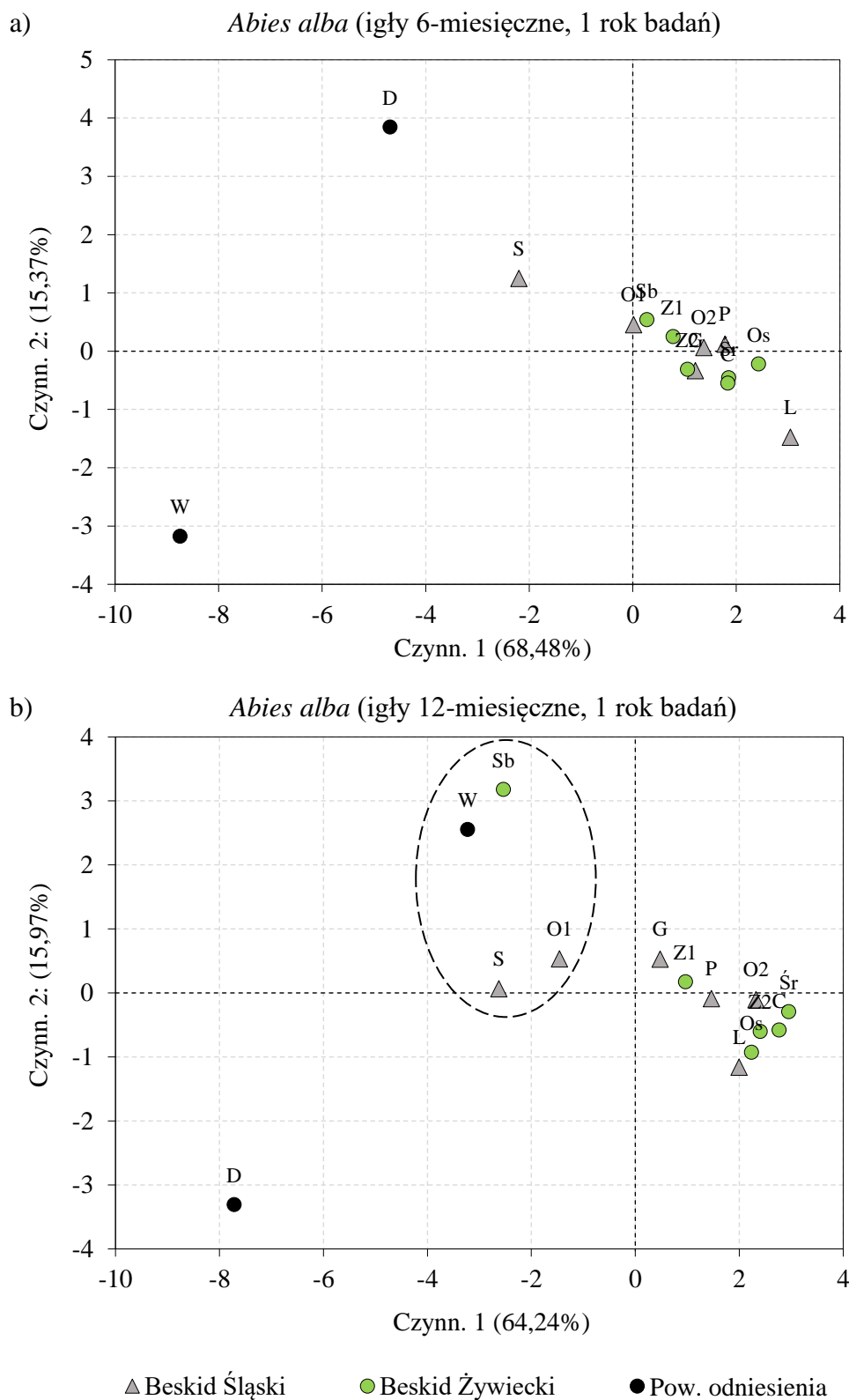
Analiza głównych składowych (PCA)

Wykresy od 20 do 23 przedstawiają wyniki analizy PCA przeprowadzonej dla igieł obydwu gatunków.

Wszystkie wykonane analizy wskazały, że powierzchniami odstającymi były Wisła (W) oraz Droga (D). Powierzchnie: Salmopol (S), Olza 1 (O₁) oraz Sobkówka najczęściej odznaczały się odmiennym od pozostałych obszarów leśnych profilem WWA.

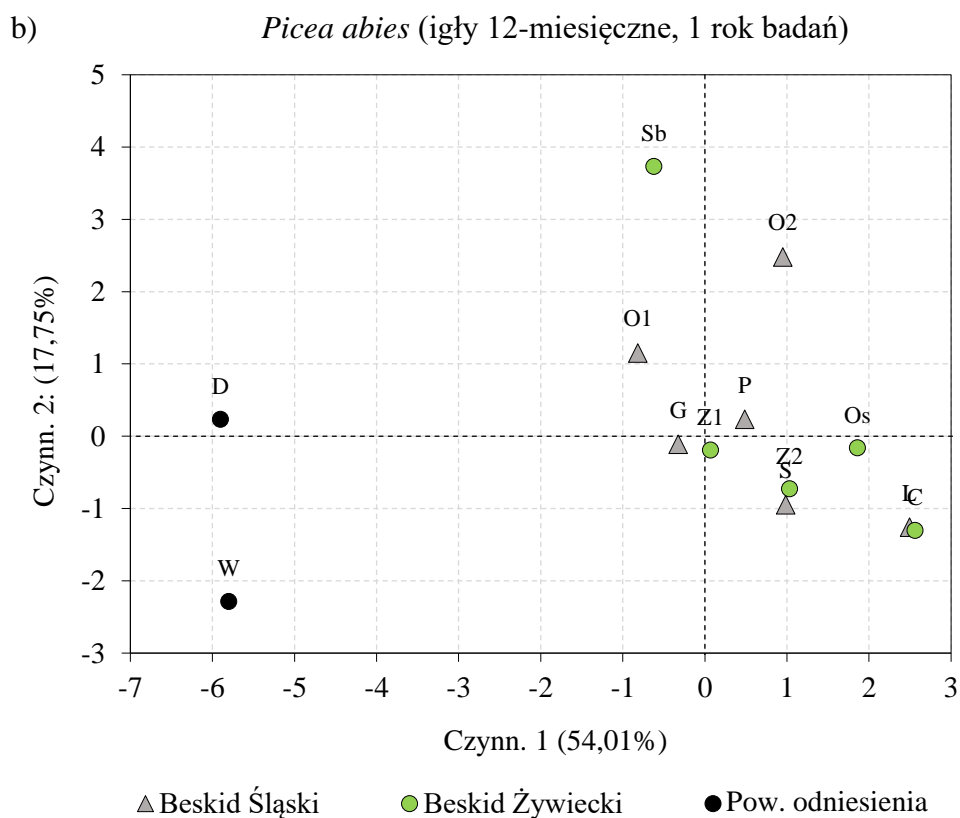
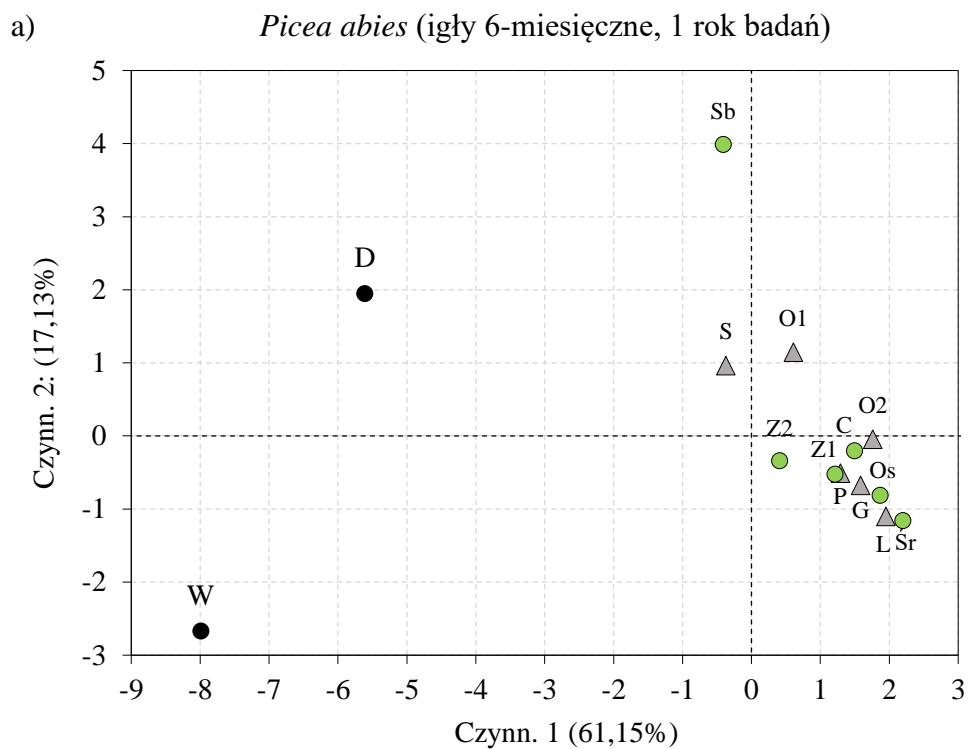
W 12-miesięcznych igłach jodły, w pierwszym roku badań, powierzchnie: Salmopol (S), Sobkówka (Sb) i Olza 1 (O₁) miały podobny profil WWA do powierzchni Wisła (W) (Wykres 20b). Na wykresach 21a i 21b prezentujących rezultaty analiz prowadzonych w pierwszym roku badań dla 6- i 12-miesięcznych igieł świerka można zauważyć, że oprócz powierzchni Wisła (W) i droga ekspresowa (D) powierzchnią odstającą była również Sobkówka (Sb).

Na podstawie przeprowadzonej analizy PCA można stwierdzić, że naftalen najsilniej różnicował analizowane powierzchnie (wykresy od 36 do 39, aneks str. 190).



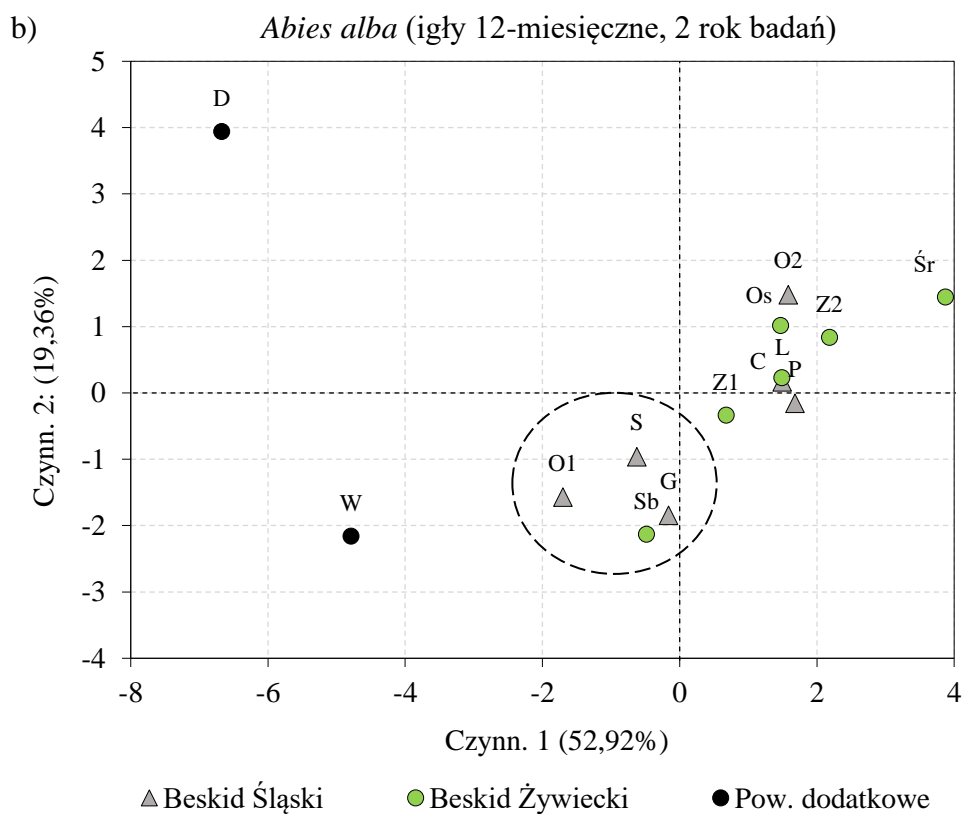
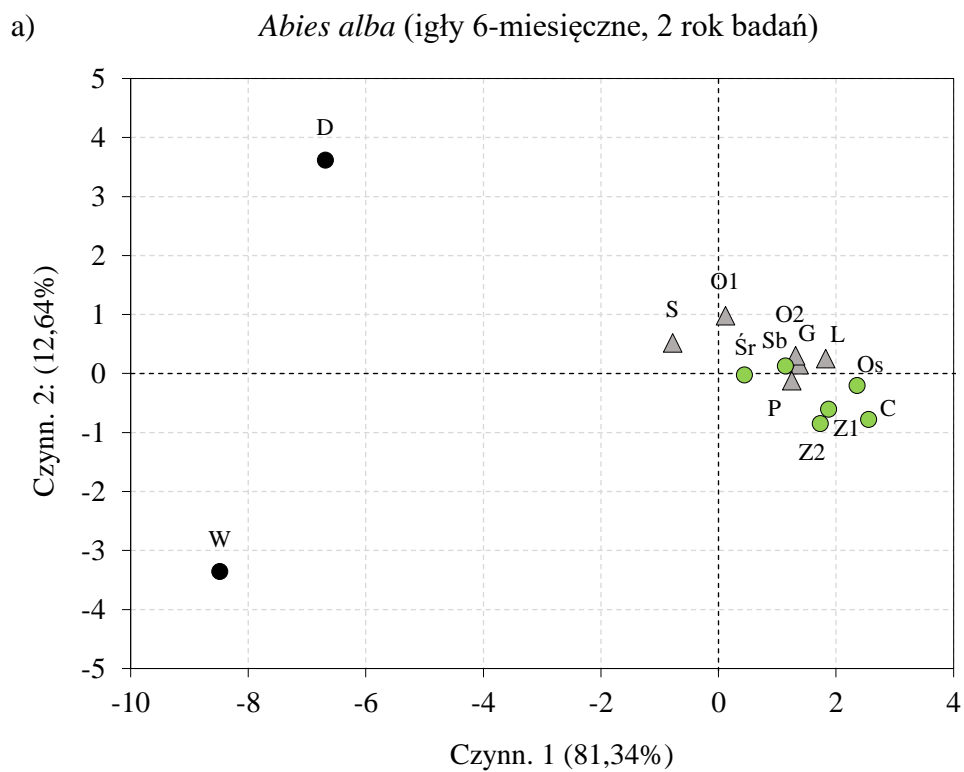
Wykresy 20 a i b

Analiza głównych składowych przeprowadzana na podstawie zawartości 15 WWA w igłach 6-miesięcznych (a) i 12-miesięcznych (b) jodły w pierwszym roku badań.



Wykresy 21 a i b

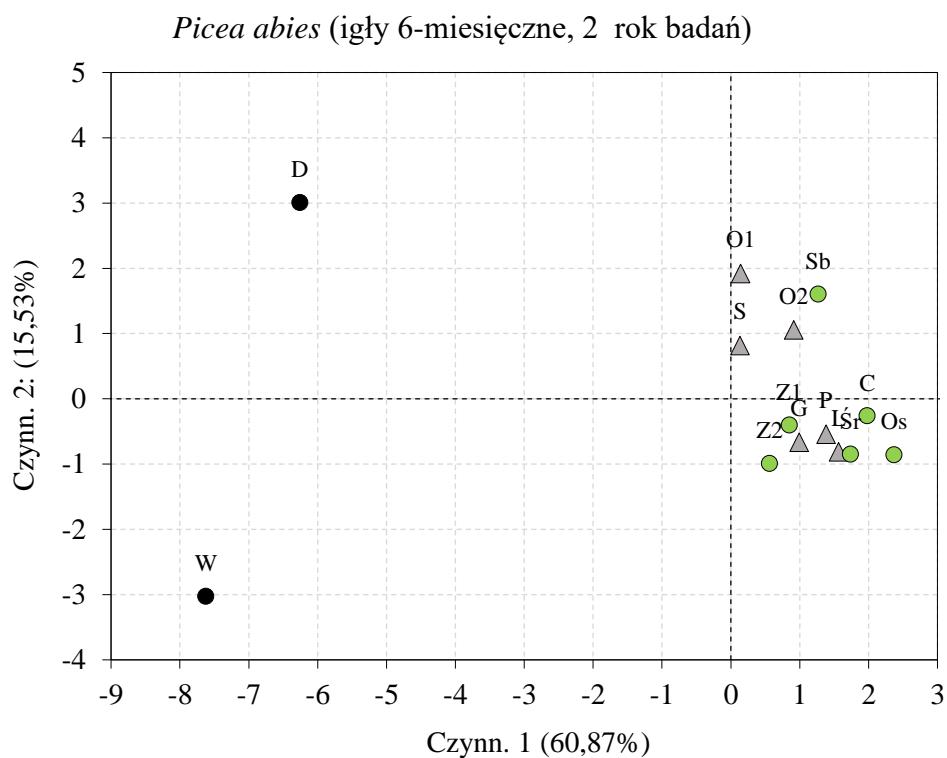
Analiza głównych składowych przeprowadzana na podstawie zawartości 15 WWA w igłach 6-miesięcznych (a) i 12-miesięcznych (b) świerka w pierwszym roku badań.



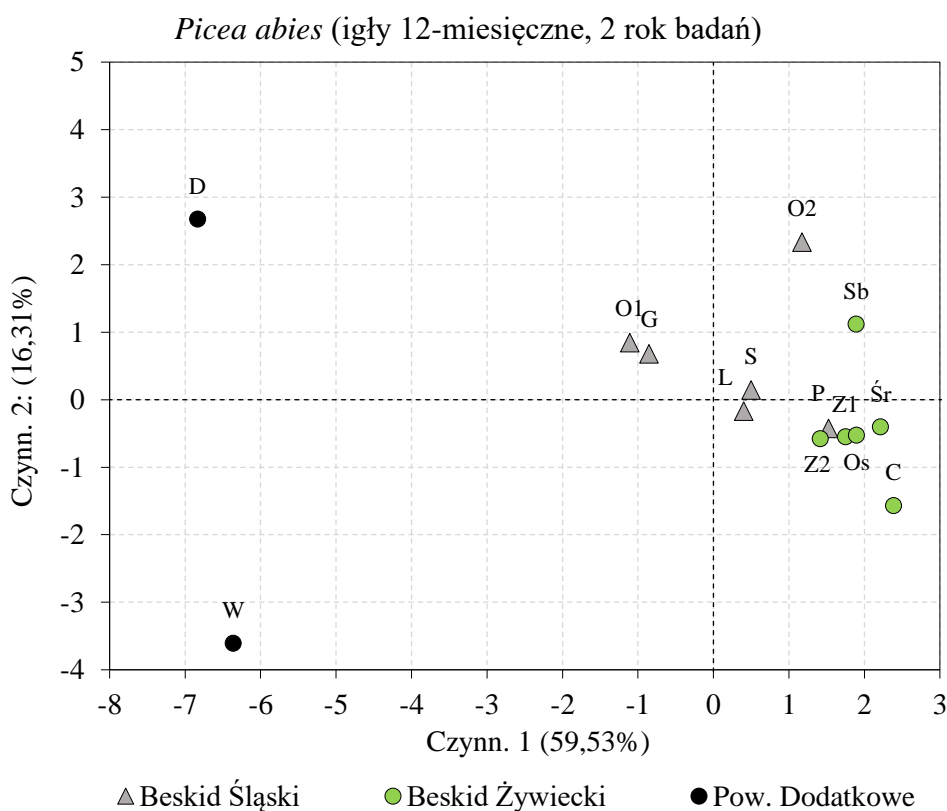
Wykresy 22 a i b

Analiza głównych składowych przeprowadzana na podstawie zawartości 15 WWA w igłach 6-miesięcznych (a) i 12-miesięcznych (b) jodły w drugim roku badań.

a)



b)



Wykresy 23 a i b

Analiza głównych składowych przeprowadzana na podstawie zawartości 15 WWA w igłach 6-miesięcznych (a) i 12-miesięcznych (b) świerka w drugim roku badań.

5.4 Porównanie wybranych gatunków pod kątem wykorzystania w biomonitoringu zanieczyszczeń w lasach górskich

5.4.1 Porównanie zawartości zanieczyszczeń w igłach

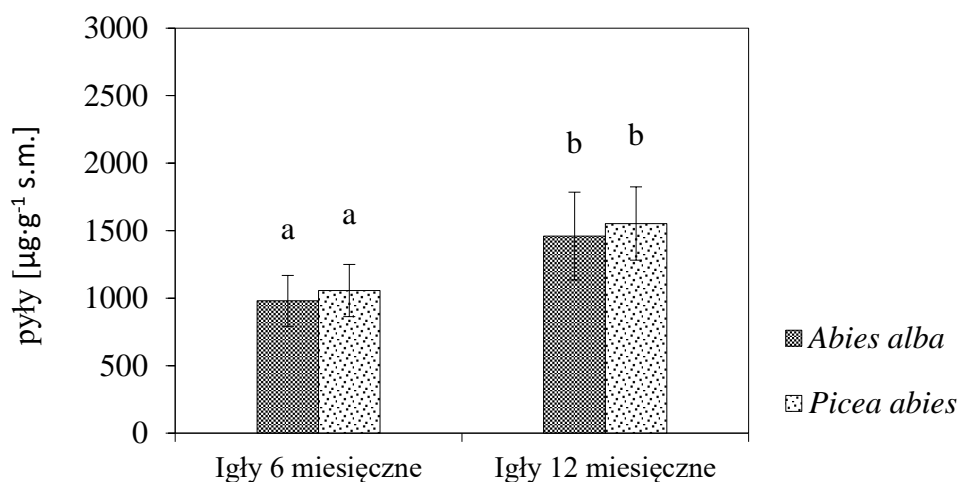
Ze względu na brak różnic między depozycją zanieczyszczeń pyłowych w igłach obydwu gatunków w pierwszym i drugim roku badań postanowiono wykonać łączną analizę dla obydwu lat.

Na podstawie przeprowadzonej analizy nie stwierdzono istotnych statystycznie różnic pomiędzy zawartością pyłów w igłach świerka a ich koncentracją w igłach jodły. Zarówno u jodły, jak i u świerka odnotowano istotnie większą ilość pyłów w igłach 12-miesięcznych w stosunku do igieł 6-miesięcznych. Pomimo, że między analizowanymi gatunkami nie stwierdzono istotnych różnic w ilości pyłów na powierzchni 12-miesięcznych igieł, odnotowano istotnie większą zawartość Ni oraz Cu na powierzchni igieł jodły w stosunku do świerka (tabela 24).

Zarówno w pierwszym, jak i w drugim roku badań w igłach jodły można zauważyć istotnie większą zawartość niektórych węglowodorów aromatycznych w porównaniu do szpilek świerka. U jodły w igłach 6-miesięcznych w pierwszym roku badań stwierdzono istotnie wyższe zawartości: naftalenu (Naph), acenaftenu (Ace) i fenantrenu (Phen). W drugim roku odnotowano dodatkowo wyższe stężenia benzo(b)fluorantenu (BbF) i benzo(k)fluorantenu (BkF) (wykres 26b). Podobnie u igieł 12-miesięcznych u jodły można zauważyć wyższą zawartość niektórych WWA w igłach w stosunku do świerka. W pierwszym roku badań odnotowano istotnie większą zawartość fenantrenu (Phen) a w drugim roku: naftalenu, wszystkich WWA o budowie trójpierścieniowej i sześciopierścieniowej oraz benzo(k)fluorantenu (BkF), benzo(a)pirenu (BaP) i dibenzo(ah)antracenu (DahA).

Przeprowadzając analizę sumaryczną dla obydwu lat z uwzględnieniem podziału na poszczególne grupy WWA można powiedzieć, że w przypadku igieł 6-miesięcznych jodła zawierała większą ilość związków lotnych (2- i 3- pierścieniowych) w porównaniu do świerka. Analiza przeprowadzona dla igieł 12-miesięcznych wykazała u jodły, większą zawartość lotnych WWA oraz związków 5- i 6-pierścieniowych, które w powietrzu występują w postaci związanej z cząsteczkami stałymi (tabela 25). Porównując całkowitą zawartość 15 WWA w igłach obydwu gatunków stwierdzono, że igły jodły akumulują większą ilość omawianych związków w przeliczeniu na suchą masę (wykres 25). Warto jednak podkreślić, że pomimo większej zawartości zanieczyszczeń

pyłowych oraz WWA w igłach jodły w stosunku do świerka, stwierdzono istotne dodatnie korelacje między zawartością większości analizowanych zanieczyszczeń w igłach obydwu gatunków (wykres 28a i b, tabela 26).



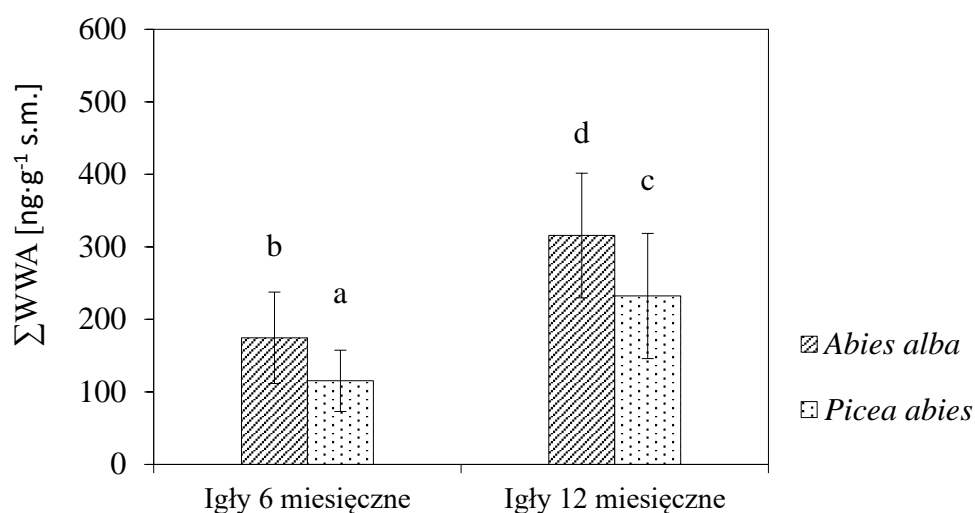
Wykres 24

Porównanie zawartości pyłów zdeponowanych na powierzchni igieł jodły oraz świerka w lasach Beskidu Śląskiego i Żywieckiego. Na wykresie zaznaczono średnią i odchylenie standardowe (ANOVA, *post-hoc* test Tukey'a, $p < 0,05$, $n = 24$).

Tabela 24

Porównanie zawartości metali ciężkich [$\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ s.m.] w pyłach zdeponowanych na powierzchni igieł jodły oraz świerka w lasach Beskidu Śląskiego i Żywieckiego (ANOVA, *post-hoc* test Tukey'a, $p < 0,05$, $n = 24$).

	Igły 6-miesięczne		Igły 12-miesięczne		ANOVA	
	<i>Picea abies</i>	<i>Abies alba</i>	<i>Picea abies</i>	<i>Abies alba</i>	F	p
Zn	0,218 ± 0,076a	0,248 ± 0,069a	0,458 ± 0,164b	0,526 ± 0,137b	39,6	<0,001
Cu	0,129 ± 0,062a	0,137 ± 0,060a	0,221 ± 0,044b	0,390 ± 0,110c	65,4	<0,001
Pb	0,065 ± 0,025a	0,069 ± 0,028a	0,126 ± 0,050b	0,147 ± 0,039b	29,7	<0,001
Ni	0,028 ± 0,014a	0,028 ± 0,015a	0,141 ± 0,042b	0,181 ± 0,056c	112,5	<0,001
As	0,008 ± 0,004a	0,009 ± 0,004ab	0,012 ± 0,012ab	0,014 ± 0,007b	3,3	0,024



Wykres 25

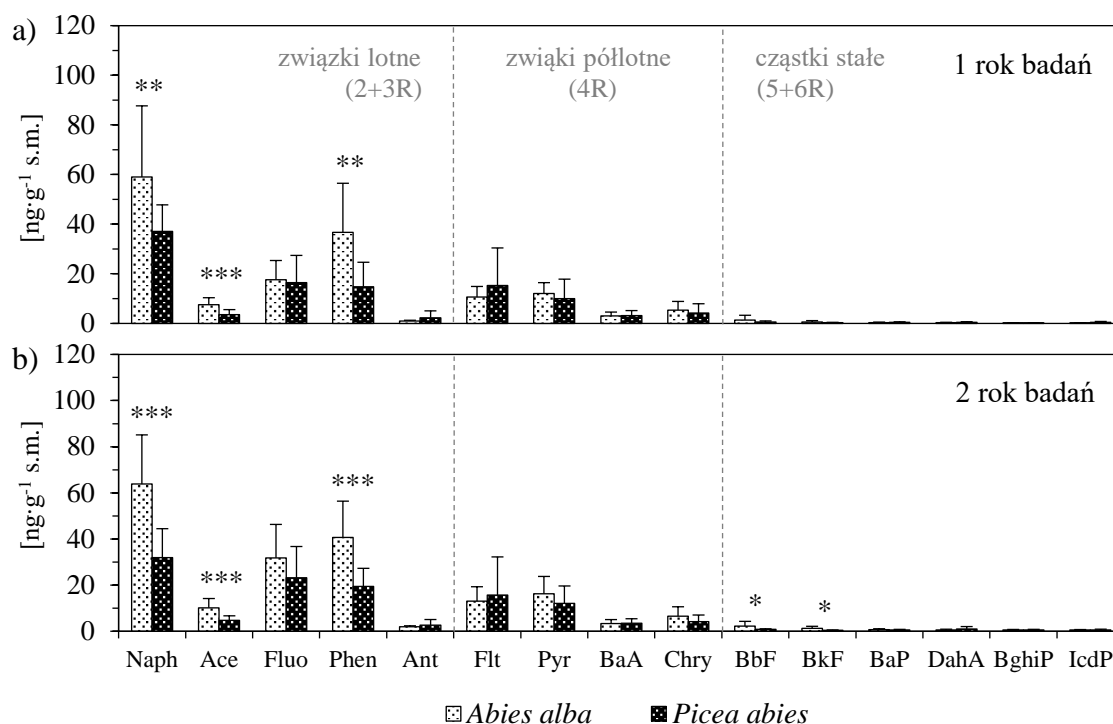
Porównanie zawartości 15 WWA w igłach jodły oraz świerka w Beskidzie Śląskim i Żywieckim. Na wykresie zaznaczono średnią i odchylenie standardowe (ANOVA, *post-hoc* test Tukey'a, $p < 0,05$, $n=24$).

Tabela 25

Porównanie zawartości poszczególnych grup WWA w igłach jodły oraz świerka w Beskidzie Śląskim i Żywieckim. Na wykresie zaznaczono średnią i odchylenie standardowe (ANOVA, *post-hoc* test Tukey'a, $p < 0,05$, $n=24$).

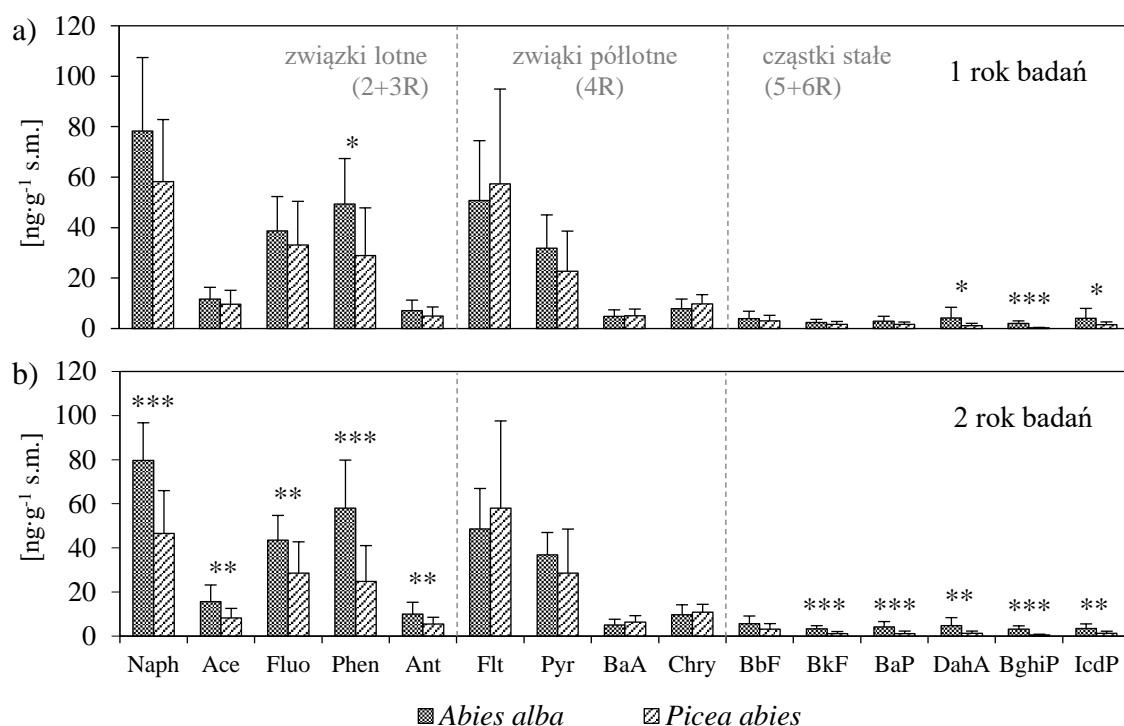
WWA	Igły 6-miesięczne		Igły 12-miesięczne		ANOVA	
	<i>Abies alba</i>	<i>Picea abies</i>	<i>Abies alba</i>	<i>Picea abies</i>	F	p
2+3R	135,1 ± 49,7b	78,1 ± 25,1a	196,0 ± 48,8c	124,2 ± 44,7b	30,2	$p < 0,001$
4R	35,1 ± 14,5a	34,1 ± 25,0a	97,8 ± 33,1b	99,2 ± 51,4b	28,6	$p < 0,001$
5+6R	4,4 ± 3,4ab	3,0 ± 1,8a	21,9 ± 13,4c	8,8 ± 5,1b	32,1	$p < 0,001$

2+3R – 2- i 3-pierścieniowe WWA o charakterze lotnym; 4R – 4-pierścieniowe WWA o właściwościach półlotnych, 5+6R – WWA 5- i 6-pierścieniowe występujące w powietrzu głównie w postaci związanej z fazą cząstek stałych.



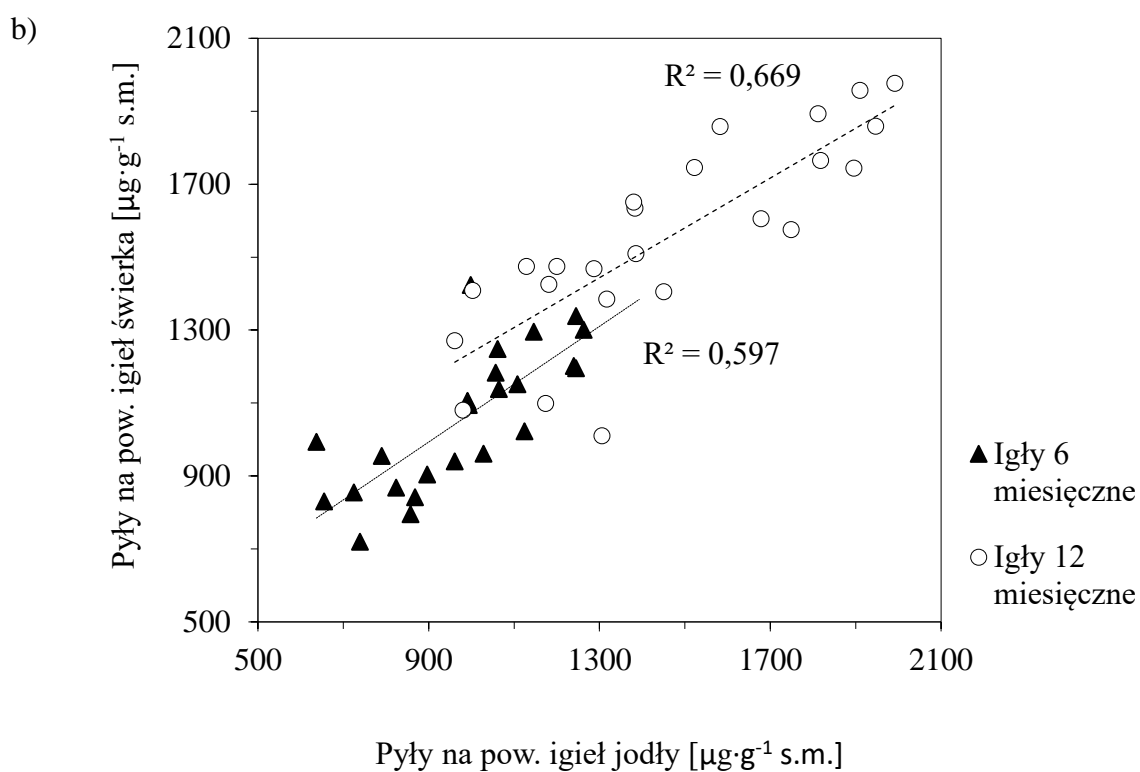
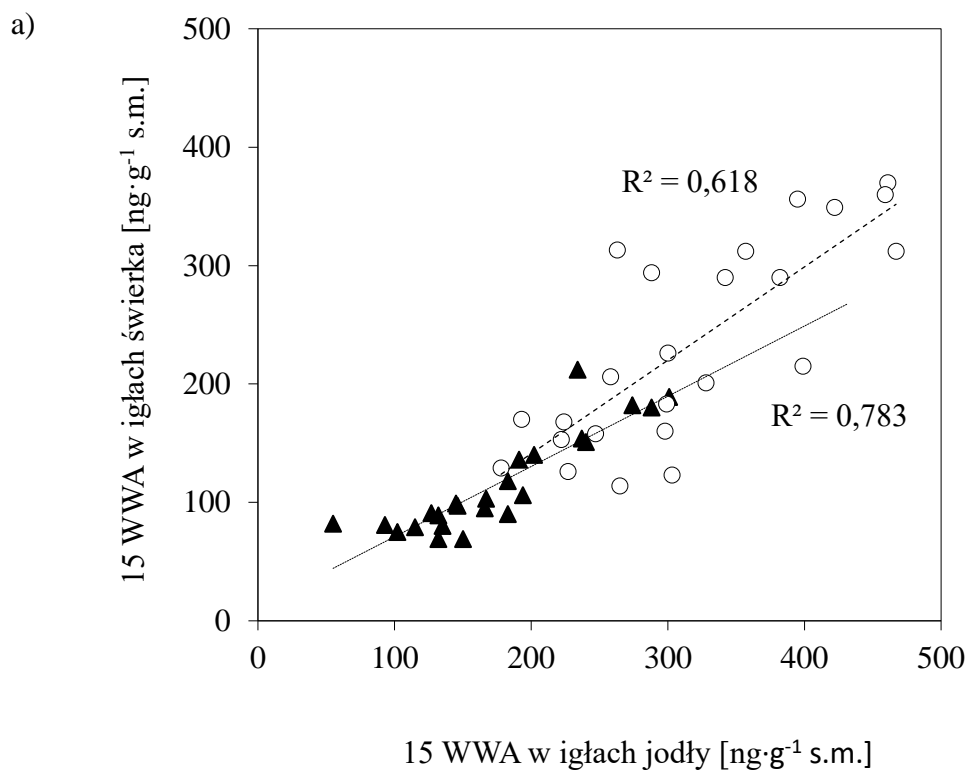
Wykresy 26 a i b

Porównanie depozycji 15 WWA w 6-miesięcznych igłach badanych gatunków. Na wykresie podano średnią i odchylenie standardowe (t-test, n=12, *p<0,05, **p<0,01, ***p<0,001).



Wykresy 27 a i b

Porównanie depozycji 15 WWA w 12-miesięcznych igłach badanych gatunków. Na wykresie podano średnią i odchylenie standardowe (t-test, n=12, *p<0,05, **p<0,01, ***p<0,001).



Wykresy 28 a i b

Zależność pomiędzy zawartością wybranych zanieczyszczeń w igłach badanych gatunków rosnących w ekosystemach leśnych Beskidu Śląskiego i Żywieckiego ($n=24$).

Tabela 26

Wartości współczynników korelacji r-Pearsona dla zależności pomiędzy zawartością wybranych zanieczyszczeń w igłach świerka (*Picea abies*) a ich zawartością w igłach jodły (*Abies alba*) w ekosystemach leśnych Beskidów. Na czerwono zaznaczono współczynniki istotne statystycznie ($p < 0,05$, $n=24$, * $p < 0,05$, ** $p < 0,01$, *** $p < 0,005$)

	<i>Picea abies</i> x <i>Abies alba</i> Igły 6-miesięczne	<i>Picea abies</i> x <i>Abies alba</i> Igły 12-miesięczne
Naph	0,57***	0,77***
Ace	0,44*	0,36
Fluo	0,69***	0,54**
Phen	0,38	0,53**
Ant	0,16	0,31
Flt	0,63***	0,84***
Pyr	0,71***	0,72***
BaA	0,56***	0,38
Chry	0,49*	0,27
BbF	0,33	0,21
BkF	0,16	0,20
BaP	0,56***	0,25
DahA	0,05	0,42*
BghiP	0,55**	0,46*
IcdP	-0,05	-0,04
2+3R	0,65***	0,64***
4R	0,78***	0,80***
5+6R	0,30	0,19
ΣWWA	0,88***	0,79***
Zn	0,73***	0,80***
Cu	0,86***	0,49*
Pb	0,91***	0,65***
Ni	0,87***	0,81***
As	0,89***	0,75***
Zawartość pyłów	0,77***	0,82***

2+3R – 2- i 3-pierścieniowe WWA o charakterze lotnym; 4R - 4-pierścieniowe WWA o właściwościach półlotnych, 5+6R – WWA 5- i 6-pierścieniowe występujące w powietrzu głównie w postaci związanej z fazą cząstek stałych.

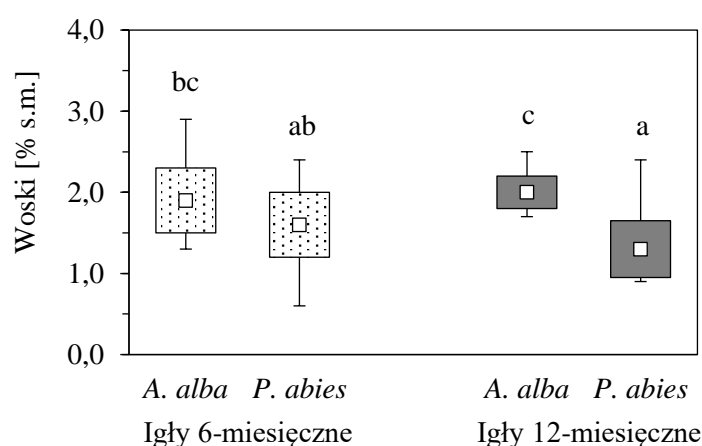
5.4.2 Analiza wybranych parametrów igieł

Jednym z czynników, który może mieć wpływ na ilość deponowanych zanieczyszczeń na powierzchni igieł wybranych gatunków jest zawartość oraz charakter wosków epikutylarnych. W celu określenia ilości wosków w igłach posłużono się metodyką opisaną w paragrafie 4.4.1. Metodykę pomiaru katów kontaktowych będącą miarą hydrofobowości igieł podano w paragrafie 4.5.

Zawartość wosków epikutykularnych w igłach

W tabeli 27 przedstawiono zawartość wosków w igłach badanych gatunków w przeliczeniu na suchą masę igieł. W przypadku igieł 6-miesięcznych nie stwierdzono istotnych statystycznie różnic w zawartości wosków epikutykularnych między jodłą a świerkiem (wykres 29). U jodły zawartość wosków mieściła się w zakresie od 1,3 do 2,5% s.m. U świerka odnotowano nieco mniejsze wartości (0,7 - 2,4% s.m.).

W przypadku igieł 12-miesięcznych stwierdzono istotnie statystycznie większą zawartość wosków w igłach jodły (2 % s.m.) w porównaniu do ich ilości w igłach świerka (1,3 % s.m.) (wykres 29, tabela 27).



Wykres 29

Zawartość wosków epikutykularnych na powierzchni igieł [% s.m.] jodły (*Abies alba*) oraz świerka (*Picea abies*). Na wykresie przedstawiono: średnią – znacznik, odchylenie standardowe – ramka, wartość minimalną i maksymalną – wąsy (ANOVA, *post-hoc* test Tukey'a, $p < 0,05$, $n=72$).

Tabela 27

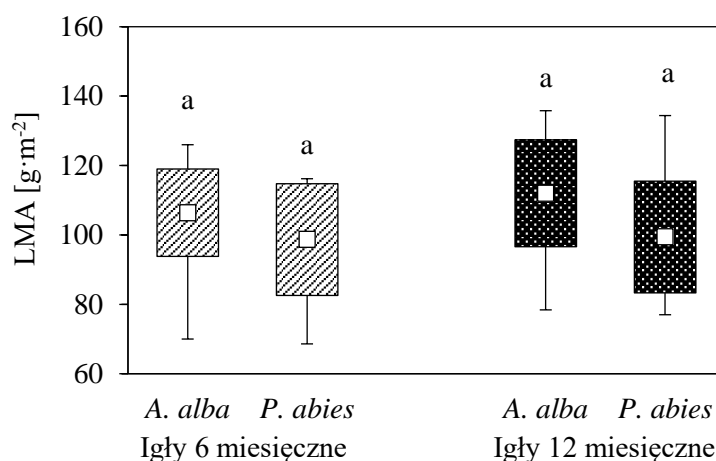
Zawartość wosków epikutykularnych na powierzchni igieł [% s.m.] jodły (*Abies alba*) oraz świerka (*Picea abies*) w Beskidzie Śląskim i Beskidzie Żywieckim ($n=36$).

Gatunek		Igły 6-miesięczne	Igły 12-miesięczne
<i>Abies alba</i>	średnia	1,9	2,0
	odch. st.	0,37	0,16
	zakres	1,3 - 2,5	1,7 - 2,2
<i>Picea abies</i>	średnia	1,6	1,3
	odch. st.	0,39	0,40
	zakres	0,7 - 2,4	0,9 - 2,4

Stosunek masy do powierzchni igieł (LMA)

Na wykresie 30 oraz w tabeli 28 przedstawiono stosunek masy do powierzchni zajmowanej przez igły (LMA) badanych gatunków. Zarówno w przypadku igieł 6- jak i 12-miesięcznych, nie stwierdzono istotnych statystycznie różnic w wartościach wskaźnika LMA między badanymi gatunkami (wykres 30).

W przypadku igieł 6-miesięcznych u jodły wartość omawianego parametru mieściła się w granicach od 70 do 126 $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$. Podobny zakres pomiarów LMA uzyskano dla świerka (69 - 116 $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$). Średnia wartość wskaźnika LMA dla 6-miesięcznych igieł u jodły wynosiła 106 $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$ a u świerka 99 $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$. U igieł 12- miesięcznych wskaźnik LMA u jodły wynosił 112 $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$ a u świerka 98 $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$.



Wykres 30

Porównanie stosunku masy do powierzchni igieł (LMA [$\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$]) jodły (*Abies alba*) oraz świerka (*Picea abies*). Na wykresie przedstawiono: średnią – znacznik, odchylenie standardowe – ramka, wartość minimalną i maksymalną – wąsy (ANOVA, *post-hoc* test Tukey'a, $p < 0,05$, $n=72$).

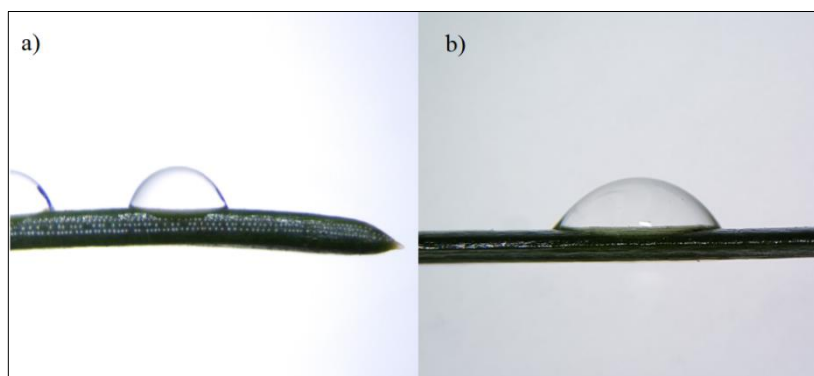
Tabela 28

Porównanie stosunku masy do powierzchni igieł (LMA [$\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$]) jodły (*Abies alba*) oraz świerka (*Picea abies*) w Beskidzie Śląskim i Beskidzie Żywieckim ($n=72$).

Gatunek		Igły 6-miesięczne	Igły 12-miesięczne
<i>Abies alba</i>	średnia	106	112
	odch. st.	13	15
	zakres	70 - 126	78 - 136
<i>Picea abies</i>	średnia	99	98
	odch. st.	15	16
	zakres	69 - 116	77 - 134

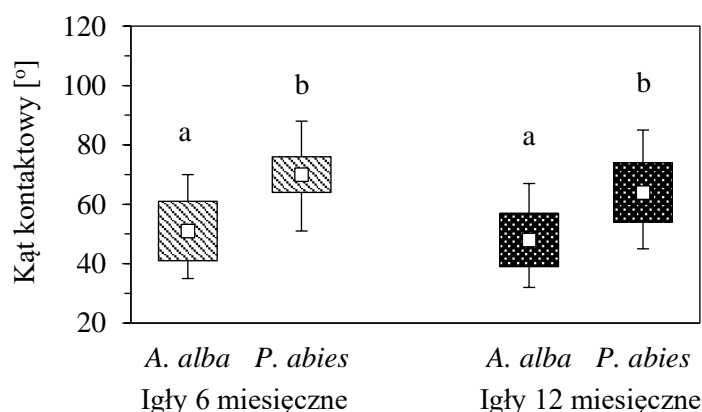
Pomiar kątów kontaktowych

Otrzymane wartości kątów kontaktowych dla igieł badanych gatunków przedstawiono w tabeli 29. U świerka, zarówno u igieł 6- jak i 12-miesięcznych, stwierdzono istotnie statystycznie większe wartości kątów kontaktowych (64° i 70°) w stosunku do jodły (48°) (wykres 31).



Zdjęcie 3

Porównanie kształtu kropli na igle świerka (a) oraz jodły (b) (igły 12-miesięczne) – zdjęcie poglądowe (fot. własna).



Wykres 31

Porównanie kątów kontaktowych u jodły (*Abies alba*) i u świerka (*Picea abies*). Na wykresie przedstawiono: średnią – znacznik, odchylenie standardowe – ramka, wartość minimalną i maksymalną - wąsy (ANOVA, *post-hoc* test Tukey'a, $p < 0,05$, $n=72$).

Tabela 29

Porównanie kątów kontaktowych u jodły (*Abies alba*) i u świerka (*Picea abies*).

Gatunek		Igły 6-miesięczne	Igły 12-miesięczne
<i>Abies alba</i>	średnia	51	48
	odch. st.	10	9
	zakres	35 - 70	32 - 67
<i>Picea abies</i>	średnia	70	64
	odch. st.	6	10
	zakres	51 - 88	45 - 85

5.5 Zawartość metali ciężkich i arsenu w igłach oraz w glebie

5.5.1 Zawartość metali ciężkich w igłach

W tabeli 30 oraz na wykresach 32: a -f przedstawiono zawartość metali ciężkich w igłach jodły pospolitej oraz świerka pospolitego w Beskidzie Śląskim i Żywieckim. U obydwu gatunków zaobserwowano, że zawartość oznaczanych metali ciężkich w igłach cechuje się następującą zależnością: $Zn > Cu > Ni > Pb > Cd > As$.

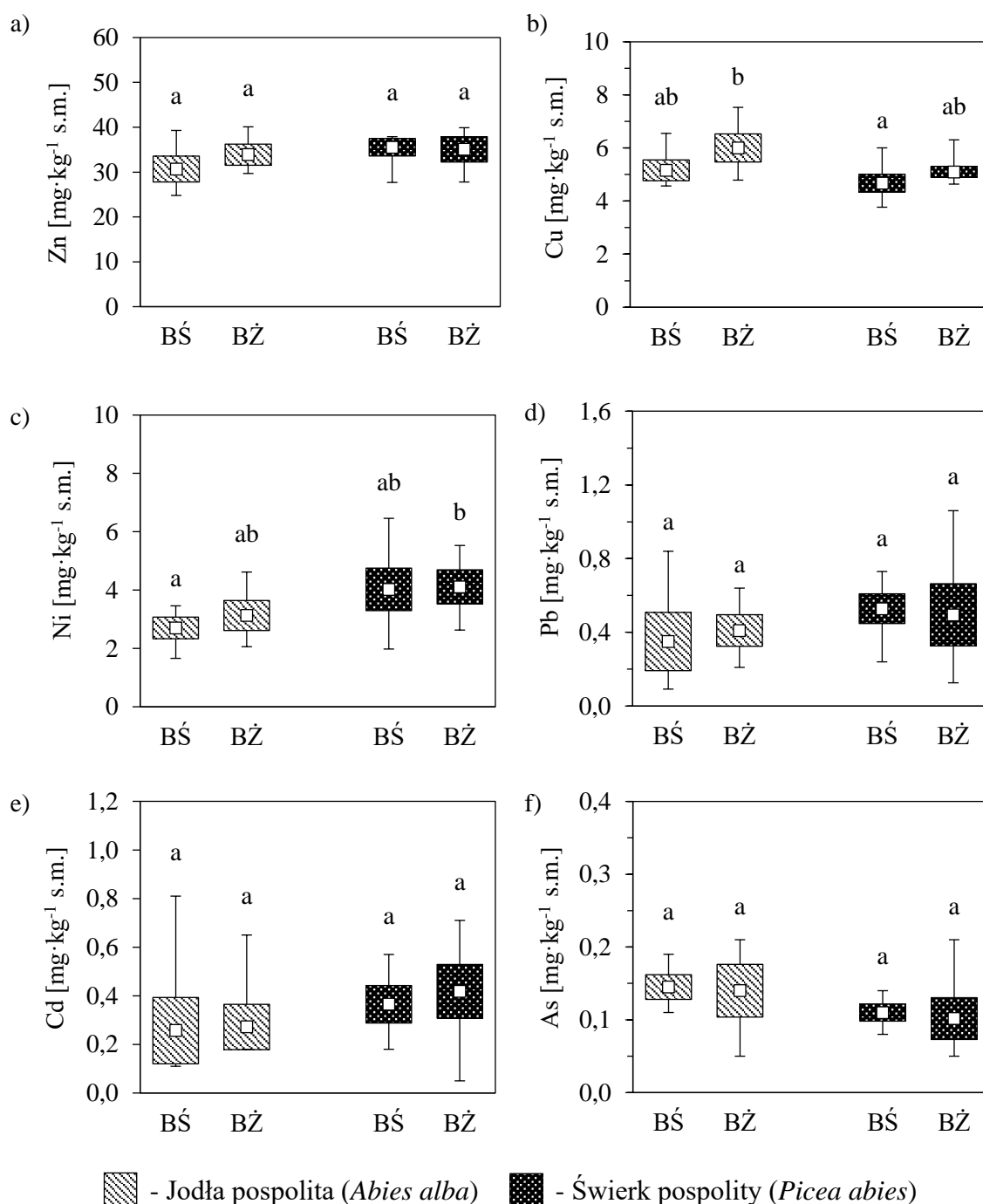
Zarówno u jodły, jak i u świerka nie stwierdzono istotnych różnic w zawartości oznaczanych pierwiastków w igłach pomiędzy Beskidem Śląskim a Beskidem Żywieckim (tabela 30).

Odnotowano większą zawartość miedzi w igłach jodeł rosnących na powierzchniach w Beskidzie Żywieckim – $6,0 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ s.m. w porównaniu do świerków w Beskidzie Żywieckim – $4,7 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ s.m. (wykres 32b). Stwierdzono istotnie większą zawartość niklu w igłach świerków w Beskidzie Żywieckim – $4,1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ s.m. w porównaniu do zawartości tego pierwiastka u jodeł w Beskidzie Śląskim – $2,7 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ s.m. (wykres 32c). Dla jodły uzyskano mniejszą wartość wskaźnika MAI (3,74) porównaniu do świerka (5,01).

Tabela 30

Zawartości metali ciężkich i arsenu w igłach [$\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ s.m.] oraz wartość wskaźnika MAI uzyskane dla jodeł oraz świerków w Beskidzie Śląskim i Żywieckim (ANOVA, *post-hoc* Tukey, $p < 0,05$, $n=6$).

	Jodła pospolita (<i>Abies alba</i>)		Świerk pospolity (<i>Picea abies</i>)	
	Beskid Śląski	Beskid Żywiecki	Beskid Śląski	Beskid Żywiecki
Zn	$30,7 \pm 5,8a$	$33,9 \pm 4,7a$	$35,5 \pm 3,9a$	$35,1 \pm 5,6a$
Cu	$5,2 \pm 0,8ab$	$6,0 \pm 1,1b$	$4,7 \pm 0,7a$	$5,1 \pm 0,4ab$
Ni	$2,7 \pm 0,7a$	$3,1 \pm 1,0ab$	$4,0 \pm 1,5ab$	$4,1 \pm 1,2b$
Pb	$0,4 \pm 0,3a$	$0,4 \pm 0,2a$	$0,5 \pm 0,2a$	$0,5 \pm 0,3a$
Cd	$0,3 \pm 0,3a$	$0,3 \pm 0,2a$	$0,4 \pm 0,2a$	$0,4 \pm 0,2a$
As	$0,1 \pm 0,0a$	$0,1 \pm 0,1a$	$0,1 \pm 0,0a$	$0,1 \pm 0,1a$
MAI	3,74		5,01	



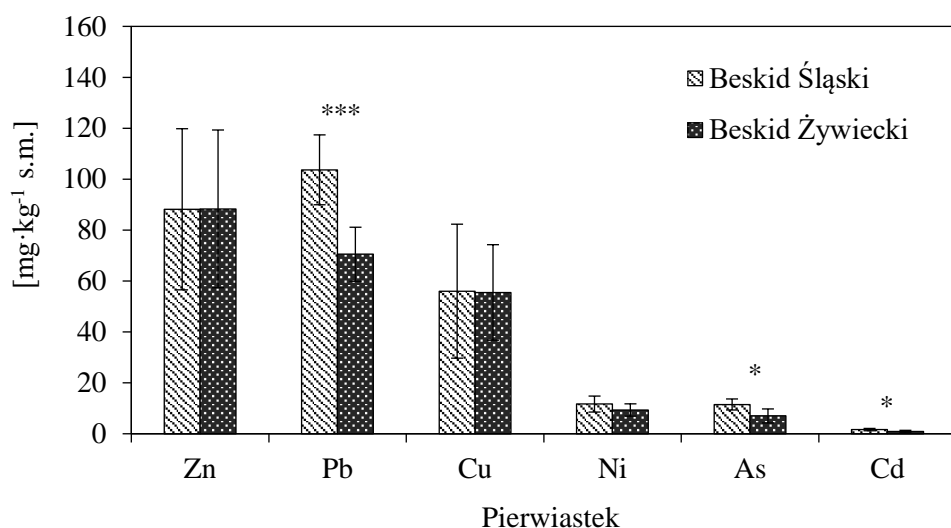
Wykresy 32 a- f

Zawartość metali ciężkich i arsenu w igłach jodły oraz świerka w Beskidzie Śląskim (BŚ) i Beskidzie Żywieckim (BŻ). Na wykresach oznaczono wartość średnią (znacznik), odchylenie standardowe (ramka) oraz wartość minimalną i maksymalną (wąsy). Tymi samymi literami oznaczono grupy homogenne (ANOVA, *post-hoc* test Tukey'a, $p < 0,05$, $n=6$).

5.5.2 Zawartość metali ciężkich w glebie

Porównanie zawartość metali ciężkich w glebie (warstwa A) pomiędzy Beskidem Śląskim a Beskidem Żywieckim przedstawiono na wykresie 33. W tabeli 31 przedstawiono zawartość metali ciężkich, pH gleby oraz wartość wskaźnika SPI. Zarówno w Beskidzie Śląskim, jak i Beskidzie Żywieckim na wszystkich powierzchniach badawczych stwierdzono kwaśny odczyn gleby ($\text{pH} < 5$). W Beskidzie Śląskim zawartość metali w glebie cechowała się następującą zależnością: $\text{Pb} > \text{Zn} > \text{Cu} > \text{Ni} > \text{As} > \text{Cd}$ a w Beskidzie Żywieckim $\text{Zn} > \text{Pb} > \text{Cu} > \text{Ni} > \text{As} > \text{Cd}$.

W przypadku Beskidu Śląskiego odnotowano istotnie statystycznie większe zawartości ołowiu, arsenu oraz kadmu w glebie w porównaniu do Beskidu Żywieckiego (wykres 33). Wybrane obszary najmocniej różniły się pod względem zawartości ołowiu w glebie ($t = 4,68$; $p = 0,0009$). Zawartość ołowiu na powierzchniach w Beskidzie Śląskim mieściła się w zakresie $80 - 120 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ s.m.}$, podczas gdy w Beskidzie Żywieckim $54 - 80 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ s.m.}$



Wykres 33

Porównanie zawartości metali ciężkich i arsenu w glebie (warstwa A) w Beskidzie Śląskim i Beskidzie Żywieckim [$\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ s.m.]. Na wykresie zaznaczono wartość średnią oraz odchylenie standardowe. Różnice istotne statystycznie oznaczono gwiazdkami ($n=6$, t-test, * $p<0,05$, ** $p<0,01$, *** $p<0,001$).

Tabela 31

Zawartość metali ciężkich i arsenu [$\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ s.m.] oraz pH gleb w Beskidzie Śląskim i Beskidzie Żywieckim.

Rejon		pH	Zn	Pb	Cu	Ni	As	Cd
			[$\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ s.m.]					
Beskid Śląski	Średnia	4,4	88,2	103,7	56,0	11,7	11,5	1,6
	Odch. st.	0,5	31,6	13,7	26,3	3,1	2,2	0,5
	Max.	5,0	135,0	120,0	91,0	16,0	15,0	2,3
	Min.	3,9	45,0	80,0	24,0	8,0	9,0	1,1
Beskid Żywiecki	Średnia	4,5	88,3	70,5	55,5	9,3	7,0	0,9
	Odch. st.	0,2	31,0	10,6	18,8	2,4	2,8	0,5
	Max.	4,8	128,0	80,0	88,0	14,0	11,0	1,5
	Min.	4,3	49,0	54,0	36,0	8,0	4,0	0,2
Wartości dopuszczalne ^a			1000,0	500,0	300,0	300,0	50,0	10,0

^bWartości dopuszczalne w glebie dla grupy III (las, tereny zieleni objęte formami ochrony przyrody zgodnie z przepisami o ochronie przyrody) zgodnie z Rozporządzeniem Ministra Środowiska z dnia 1 września 2016 r. w sprawie sposobu prowadzenia oceny zanieczyszczenia powierzchni ziemi (Dz.U. 2016 poz. 1395).

6 Dyskusja

6.1 Badania biomonitoringowe WWA na obszarze Beskidu Śląskiego i Żywieckiego z wykorzystaniem igieł świerka oraz jodły.

6.1.1 Zawartość WWA w igłach

W wielu badaniach stwierdzono, że igły drzew mogą być uznawane jako wskaźniki pasywne zanieczyszczeń organicznych, takich jak: pestycydy (DDT i HCH) (Tremolada i wsp. 1993, Cindoruk i wsp. 2020, Luo 2020), polichlorowane bifenyle (PCB) (Holt i wsp. 2016, Cindoruk i wsp. 2020), dioksyny (Di Guardo i wsp. 1999, 2003) oraz wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA) (Schröter-Kermani i wsp. 2006, Prajapati i Tripathi 2008, Borgulat i wsp. 2018, Cindoruk i wsp. 2020) które są przedmiotem niniejszej rozprawy. Do badań biomonitoringowych, obok liści drzew iglastych, wykorzystuje się: porosty, korę drzew i mchy jako wskaźniki pasywne do monitorowania trwałych związków organicznych (Schrlau i wsp. 2011, Yang i wsp. 2013, Zhu i wsp. 2015). Dla zanieczyszczeń zatrzymanych przez korę trudno określić czas ekspozycji, porosty i mchy mają hydrofilowe powierzchnie, podczas gdy drzewa iglaste- hydrofobowe. Dlatego porosty i mchy są bardziej odpowiednie do monitorowania jonowych zanieczyszczeń niż hydrofobowych (Kylin i Bouwman 2012). Wiek igły można łatwo zidentyfikować, jak również liście gatunków iglastych wydają się być lepszym narzędziem do pasywnego monitorowania zanieczyszczenia powietrza przez związki organiczne (Luo i wsp. 2020)

Na obszarze Polski prowadzono niewiele badań, w których szacowano ilości WWA deponowanych do środowiska z wykorzystaniem aparatu asymilacyjnego drzew. Prace tego typu były realizowane między innymi na obszarze: Gór Świętokrzyskich (Migaszewski 1999, 2002), torfowisk zlokalizowanych na terenie Mazurskiego Parku Krajobrazowego, Górnego Śląska i Bieszczadzkiego Parku Narodowego (Mętrak i wsp. 2016), na terenie rezerwatu leśnego Czarna Różga, który porównywano do terenów zanieczyszczonych (niska emisja i zanieczyszczenia komunikacyjne) w Krakowie (Klamerus-Iwan i wsp. 2018) oraz parków narodowych i krajobrazowych Polski Południowej (Borgulat i wsp. 2018).

Mechanizm odkładania się zanieczyszczeń powietrza w tkankach roślin jest stosunkowo dobrze poznany. WWA obecne w środowisku atmosferycznym przedostają się do tkanek liści oraz kutykuli zarówno w postaci gazowej, jak i związanej z cząsteczkami stałymi (pyłami) (Kaupp i wsp. 2000, Popek i wsp. 2013, Fellet i wsp.

2016, Tian i wsp. 2019, Mukhopadhyay i wsp. 2020). Wysokocząsteczkowe WWA, występujące przeważnie w postaci związanej z pyłami, po kontakcie z powierzchnią igieł mogą odkładać się na jej powierzchni. Stwierdzono, że przeważająca część pyłów zdeponowanych na powierzchni liści jest trwale zaadsorbowana przez ich powierzchnię lub ulega rozpuszczeniu w woskach epikutykularnych (Schreiber i Schönherr 1992, Simonich i Hites 1995, Kim i wsp. 2013, Klamerus-Iwan i wsp. 2018, Tian i wsp. 2019, Luo i wsp. 2020). Niskocząsteczkowe WWA, występujące w postaci gazowej, mogą przedostawać się do wnętrza igieł przez aparaty szparkowe (Lehndorff i Schwark 2004) lub rozpuszczać w warstwie woskowej epikutykuli (Schönherr i Riederer 1986, Paterson i wsp. 1991, Popek i wsp. 2013, Tian i wsp. 2019, Luo i wsp. 2020). Simonich i Hites (1995) udowodnili eksperymentalnie, że osiągnięcie stanu równowagi między koncentracją WWA obecnych w środowisku atmosferycznym a wewnątrz igieł następuje bardzo szybko oraz że późniejsza dyfuzja do atmosfery i fotodegradacja nie zmieniają znacząco stężenia WWA w igłach.

W niniejszej pracy jednym z celów naukowych było określenie aktualnej depozycji zanieczyszczeń WWA w Beskidzie Śląskim i Beskidzie Żywieckim przy wykorzystaniu igieł świerka (*Picea abies* (L.) H. Karst) oraz jodły (*Abies alba* Mill.) jako receptorów (wskaźników) pasywnych. W przypadku świerka o wyborze tego gatunku do celów biomonitoringowych zdecydował fakt, że jest on gatunkiem dominującym w lasach beskidzkich. Dodatkowo istnieje wiele prac, w których gatunek ten był wykorzystywany w celach biomonitoringowych WWA (tabela 32, str. 133). Drugim gatunkiem, jaki wybrano w celach porównawczych była jodła pospolita – obok świerka najliczniej występujący gatunek iglasty w Beskidach.

Igły 6-miesięczne

Głównym celem analizy chemicznej młodych igieł było określenie ilości i składu zdeponowanych zanieczyszczeń w ekosystemach leśnych Beskidu Śląskiego i Żywieckiego w okresie wiosenno-letnim (przed okresem grzewczym).

U obydwu gatunków, zarówno w Beskidzie Śląskim, jak i Beskidzie Żywieckim, węglowodorami, których stężenie było największe w igłach 6-miesięcznych, były: naftalen, fluoren, fenantren, fluoranten i piren. Dla igieł drzew (obydwa gatunki) rosnących przy drodze szybkiego ruchu (powierzchnia D) oraz w centrum Wisły (powierzchnia W) uzyskano podobny profil WWA jak dla jodeł oraz świerków rosnących w beskidzkich lasach. W badaniach Borgulata i wsp. (2018), w których analizowano

zawartość tych samych, co w niniejszej pracy, 15 WWA w półrocznych igłach świerków zebranych w Beskidzie Śląskim i Beskidzie Żywieckim w 2010 roku, również stwierdzono wysoką zawartość: naftalenu, fenantrenu i fluorantenu. Pokazuje to, że profil emisji WWA w badanym rejonie w ciągu prawie 10 lat nie uległ zmianie. W badaniach prowadzonych przez Lehndorffa i Schwarka (2004) na terenie: Kolonii (Niemcy), Saarland (Niemcy), Houston (USA) oraz Gdańska, w których wykorzystano igły sosny oraz świerka jako receptory pasywne zanieczyszczeń, również stwierdzono, że węglowodory 3- i 4-pierścieniowe takie jak: fenantren, fluoranten i piren stanowiły dominującą grupę WWA zdeponowanych w igłach (we wspomnianych badaniach nie oznaczano naftalenu w igłach). Pokazuje to, że omawiane związki mogą stanowić istotną część antropogenicznej emisji WWA.

Porównując całkowitą depozycję 15 WWA w igłach jodły na obszarze analizowanych parków krajobrazowych stwierdzono większą zawartość omawianych związków w Beskidzie Śląskim w porównaniu do Beskidu Żywieckiego, przy czym zawartość 15 WWA w igłach w Beskidzie Śląskim w drugim roku badań ($234 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1} \text{ s.m.}$) była istotnie statystycznie wyższa w porównaniu do średniej uzyskanej dla Beskidu Żywieckiego ($153 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1} \text{ s.m.}$) (tabela 8, str. 62).

Średnia zawartość 15 WWA w 6-miesięcznych igłach świerków rosnących na powierzchniach w Beskidzie Śląskim ($148 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1} \text{ s.m.}$) była o ponad 50% większa w porównaniu do średniej zawartości omawianych związków w igłach drzew pochodzących z Beskidu Żywieckiego ($95 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1} \text{ s.m.}$). Istotne różnice pomiędzy badanymi obszarami wystąpiły również w przypadku lotnych WWA (2- i 3-pierścieniowych). Stwierdzono wyższą zawartość 2- i 3-pierścieniowych WWA w 6-miesięcznych igłach świerków pochodzących z Beskidu Śląskiego w stosunku do Beskidu Żywieckiego (tabela 10, str. 68).

Uzyskane wyniki wskazują, że rejon Beskidu Śląskiego mógł być bardziej obciążony depozycją WWA w okresie wiosenno-letnim w porównaniu do Beskidu Żywieckiego. Powodem zaistniałej różnicy między Beskidem Śląskim a Żywieckim mogła być emisja spowodowana ruchem samochodowym m. in. związanym z turystyką, za czym przemawia większe natężenie ruchu turystycznego w rejonie Beskidu Śląskiego (Urząd Statystyczny w Katowicach. Śląski Ośrodek Badań Regionalnych 2018). Ponadto w pobliżu powierzchni znajdujących się w Beskidzie Śląskim była silniej, w stosunku do Beskidu Żywieckiego, rozbudowana sieć komunikacyjna (tabela 15, str. 87), co również mogło mieć wpływ na otrzymane wyniki.

W badaniach Borgulata i wsp. (2018), w których igły świerków były zbierane w 2010 roku w regionie Beskidu Śląskiego stwierdzono większą zawartość 15 WWA w 6-miesięcznych igłach ($252 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1} \text{ s.m.}$), w porównaniu do Beskidu Żywieckiego ($187 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1} \text{ s.m.}$). Warto tutaj również podkreślić, że całkowita zawartość WWA w igłach świerka w 2010 roku w rejonie Beskidu Śląskiego, jak i Beskidu Żywieckiego, była wyraźnie wyższa niż uzyskana w niniejszej pracy (tabela 10).

Analizując mapy przedstawiające całkowitą zawartość 15 WWA w igłach 6-miesięcznych można zauważyć, że igły pochodzące z powierzchni Salmopol (S) i Olza 1 (O_1) w Beskidzie Śląskim oraz Sobkówka (Sb) w Beskidzie Żywieckim odznaczały się większą, od pozostałych powierzchni zlokalizowanych w lasach, zawartością omawianych związków (mapy: 3a i b, str. 77 oraz 4a i b, str. 78). Wydaje się zatem, że w każdej z analizowanych części Beskidów istnieją obszary cechujące się większym obciążeniem przez WWA od pozostałych. Jednym z wyjaśnień zmienności depozycji WWA w lasach beskidzkich jest zróżnicowanie przestrzenne ilości emitorów lokalnych takich jak drogi i zabudowania. Również specyficzne uwarunkowania terenowe jakie występują w lasach górskich, takie jak obecność dolin oraz kotlin, przypuszczalnie sprzyjają „zatrzymywaniu” zanieczyszczeń powietrza na stosunkowo niewielkich przestrzeniach.

Wpływ na zróżnicowanie zawartości WWA zatrzymanych przez igły w lasach Beskidu Śląskiego i Żywieckiego przypuszczalnie miała odległość od lokalnych emitorów zanieczyszczeń. W innych badaniach biomonitoringowych prowadzonych z wykorzystaniem mszaków wykazano, że im bliżej powierzchni znajdował się emitor tym potencjalnie większy był jego wpływ na depozycję zanieczyszczeń (Fernández i wsp. 2007, Ares i wsp. 2009). Podobnie stwierdzono w przypadku traw (Borgulat i Staszewski 2018).

W przypadku powierzchni Olza 1 (O_1) oraz Sobkówka (Sb) stwierdzono większą ilość dróg i zabudowań w porównaniu do innych powierzchni znajdujących się w lasach a wskaźniki określające odległość wyżej wymienionych typów emitorów – BTD oraz RTD – miały wysokie wartości, co świadczyło o stosunkowo bliskim położeniu emitorów. Nie można więc wykluczyć wpływu lokalnych źródeł emisji na uzyskane wyniki.

Interesująca była stosunkowo wysoka zawartość 15 WWA oznaczonych w igłach drzew pochodzących z Salmopola (S) pomimo niewielkiej ilości emitorów lokalnych (tabela 15, str. 87). Jednak powierzchnia ta zlokalizowana była w pobliżu Przełęczy

Salmopolskiej, gdzie przebiega, cechująca się dużym natężeniem ruchu, droga wojewódzka 942 z Wisły do Szczyrku i dalej do Bielska-Białej. W pobliżu tego szlaku komunikacyjnego znajdowały się jeszcze inne powierzchnie (Leśnica, Godziszka i Wilczy Potok). Wydaje się jednak, że ukształtowanie terenu (powierzchnie Godziszka i Wilczy Potok położone były w dolinach, powierzchnia Leśnica (L) oddzielona była od wyżej wymienionej trasy zboczem góry) sprawiało, że mniejsza ilość związków z grupy WWA docierała do powierzchni igieł w wyżej wymienionych lokalizacjach.

Jedną z metod jaką posłużono się w celu ustalenia potencjalnych źródeł WWA zatrzymanych przez 6-miesięczne igły drzew w beskidzkich lasach była analiza stosunków izomerów WWA. Analiza ta jest przedmiotem osobnego rozdziału (6.1.2). Można tutaj zaznaczyć, że w obydwu latach badań i u obydwu gatunków, stwierdzono wyższą zawartość pirenu w stosunku do fluorantenu na powierzchni odniesienia znajdującej się w pobliżu drogi ekspresowej (D), natomiast dla jodeł rosnących w centrum Wisły (W), stwierdzono większą ilość fluorantenu w stosunku do pirenu ($\text{Flt}/(\text{Flt} + \text{Pyr}) > 0,5$) (tabele 22 i 23, str. 99). Z danych literaturowych wynika, że jeżeli zawartość fluorantenu jest większa od pirenu to przypuszczalnie źródłem WWA w danej lokalizacji może być spalanie paliw stałych - węgla i drewna (De La Torre- Roche i wsp. 2009). Uzyskane dane wskazują więc, że nawet w okresie wiosenno-letnim istotnym źródłem WWA w powietrzu w Wiśle mogą być procesy spalania biomasy.

W miejscowości Wisła (W) odnotowano największą depozycję kancerogennego benzo(a)pirenu w 6-miesięcznych igłach u obydwu badanych gatunków, spośród wszystkich powierzchni znajdujących się na obszarze Beskidów. W 6-miesięcznych igłach jodeł rosnących w Wiśle zawartość BaP wynosiła odpowiednio 3,7 i 5,6 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ s.m. w pierwszym i drugim roku badań. W 6-miesięcznych igłach świerków rosnących w centrum Wisły zawartość BaP wynosiła 5,4 i 6,9 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ s.m. (pierwszy i drugi rok badań). Wartości te były kilkukrotnie wyższe niż odnotowane w ekosystemach leśnych w Beskidach, gdzie średnia zawartość BaP oznaczonego w 6-miesięcznych igłach u obydwu gatunków wynosiła $<1 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ s.m. (tabela 8, str.62 i tabela 10, str. 68). W Katowicach (K) w 6-miesięcznych igłach jodły odnotowano 23 $\text{ng BaP}\cdot\text{g}^{-1}$ s.m. a w 6-miesięcznych igłach świerka 41,2 $\text{ng BaP}\cdot\text{g}^{-1}$ s.m., co pokazuje, że w mieście tym lub w jego pobliżu przypuszczalnie występuje więcej źródeł emitujących BaP do środowiska niż w Wiśle.

W badaniach Borgulata i wsp. (2018) zawartość benzo(a)pirenu w 6-miesięcznych igłach świerków w 2010 roku wynosiła 3,0 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ s.m. w Beskidzie Śląskim i 2,0 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$

s.m. w Beskidzie Żywieckim. Pokazuje to, że prawdopodobnie na przestrzeni lat ilość deponowanego BaP w igłach świerczyn beskidzkich uległa zmniejszeniu.

Spośród oznaczanych WWA nie tylko BaP ma właściwości kancerogenne. Do WWA o silnych właściwościach kancerogennych należą również między innymi: benzo(a)antracen, dibenzo(a,h)antracen i indeno(1,2,3-cd)piren (IARC 2010). W związku z tym wydaje się, że bardziej miarodajnym sposobem określenia potencjalnego charakteru kancerogennego WWA znajdujących się w próbkach środowiskowych, w tym w aparacie asymilacyjnym roślin, jest potencjał kancerogeny (CP) (Staszewski i wsp. 2011, Mętrak i wsp. 2016, Borgulata i wsp. 2018). We współczynniku tym uwzględnia się zarówno zawartość poszczególnych związków z grupy WWA, jak i ich kancerogenność względem benzo(a)pirenu, określoną przez EPA (2012).

Wartości potencjału kancerogennego dla igieł świerków rosnących w Wiśle były kilkukrotnie wyższe (CP= 13,6 i 16,6 – pierwszy i drugi rok badań) w stosunku do uzyskanych na powierzchniach zlokalizowanych w lasach Beskidu Śląskiego (CP= 1,0 i 1,8 - pierwszy i drugi rok badań) i Żywieckiego (CP= 1,5 i 2,5 - pierwszy i drugi rok badań). Porównując wyniki otrzymane przez Borgulata i wsp. (2018) z wynikami uzyskanymi w niniejszej pracy można zauważyć, że wartości potencjałów kancerogennych obliczone dla 6-miesięcznych igieł świerków rosnących w lasach Beskidu Śląskiego i Żywieckiego były niższe od wartości otrzymanych w 2010 roku w Karkonoskim (CP= 3,0), Ojcowskim (CP= 2,6) i Roztoczańskim Parku Narodowym (CP= 3,3). Porównując z kolei wartości potencjału kancerogennego uzyskane dla 6-miesięcznych igieł świerków rosnących w Wiśle z potencjałem kancerogenym uzyskanym dla 6-miesięcznych igieł świerków rosnących w Katowicach (CP= 57,4) oraz uzyskanym przez Borgulata i wsp. (2018) dla igieł 6-miesięcznych świerków w Koninie (CP= 77,3) można zauważyć, że w miastach cechujących się dużym stopniem uprzemysłowienia ilość emitowanych kancerogennych WWA może być dużo wyższa niż w miejscowościach turystycznych, takich jak Wisła mimo faktu, że miejscowość tą charakteryzuje znaczny ruch turystyczny, a co za tym idzie występuje antropopresja spowodowana ruchem samochodowym.

Inni badacze również podkreślają, że kancerogenne WWA powinny być monitorowane w pierwszej kolejności i być ujęte w strategicznych planach zmniejszania zanieczyszczania np. środowisk miejskich. (Mihankhah i wsp. 2020)

Igły 12-miesięczne

Zanieczyszczenia powietrza, w tym WWA, są akumulowane w warstwie woskowej epikutykuli oraz we wnętrzu igieł (wnikają przez aparaty szparkowe). Przyjmuje się, że zawartość WWA wzrasta proporcjonalnie do stężenia i czasu ekspozycji na zanieczyszczenia, co w swoich badaniach podkreślali również Luo i wsp. (2020). Wyniki uzyskane w niniejszym badaniach potwierdzają kumulatywny charakter igieł w stosunku do WWA. Wykazano większą depozycję analizowanych węglowodorów u igieł 12-miesięcznych w stosunku do igieł ekspozycyjnych na działanie zanieczyszczeń przez 6 miesięcy (wykres 25).

W badaniach biomonitoringowych WWA, przeprowadzanych przy udziale drzew, jednymi z najczęściej wykorzystywanych są drzewa iglaste takie jak: sosna, czy świerk (rozdział 3.4.1, str. 31). Jednak porównywanie wyników badań zawartości WWA w igłach z wynikami innych badaczy jest dość kłopotliwe, ponieważ w publikacjach i opracowaniach często podawane są wyniki analiz różnej liczby związków z grupy WWA, które dodatkowo dotyczą innych roczników igieł (tabela 5, str. 32).

W Polsce badania biomonitoringowe w ekosystemach lasów górskich robił między innymi Migaszewski (1999, 2002). Prowadził je na trzech rocznikach igieł sosny (*Pinus sylvestris*). W badaniach prowadzonych na obszarze Świętokrzyskiego Parku Narodowego, największą całkowitą zawartość WWA odnotowano na Łysicy- 337,1 ng·g⁻¹ s.m (igły trzyletnie). W badaniach Migaszewskiego oznaczano 14 WWA, które były analizowane w niniejszej pracy oraz acenafteń. Nie oznaczano zawartości naftalenu w igłach. W niniejszych badaniach przeciętna zawartość 15 WWA w igłach 12-miesięcznych w Beskidzie Śląskim i Żywieckim u obydwu gatunków była na niższym poziomie (tabela 9, str. 63 i tabela 11, str. 69). Trudno jest jednak porównywać wyniki uzyskane dla różnych gatunków drzew, ze względu na różnice w budowie igieł oraz składzie i zawartości wosków epikutylarnych.

Obok naftalenu związkiem, którego zawartość była największa w 12-miesięcznych igłach świerka zebranych w lasach Beskidu Śląskiego i Żywieckiego, był fluoranten. W mniejszej ilości występowały fluoren, fenantren i piren. W 12-miesięcznych igłach jodeł dominującymi związkami były: fluoranten, fenantren, fluoren i piren. Wszystkie wyżej wymienione związki miały cztery lub mniej pierścieni aromatycznych w cząsteczce.

W badaniach Mętrak i wsp. (2016), gdzie analizowano zawartość 17 WWA

w igłach sosen (*Pinus sylvestris*) rosnących na torfowiskach o różnym stopniu antropopresji stwierdzono, że przeważającą pulę WWA oznaczonych w igłach stanowiły związki o budowie 3- i 4-pierścieniowej. W badaniach Klamerus-Iwan i wsp. (2018), prowadzonych z wykorzystaniem igieł świerka i jodły, odnotowano większy udział węglowodorów lotnych i półlotnych (2- 3- i 4-pierścieniowych) niż pozostałych. Jednak niezależnie od gatunku badanej rośliny stwierdzono niższe stężenie WWA w igłach na obszarze leśnym, wyższe na osiedlu miejskim, najwyższe zaś w centrum Krakowa. Lehndorff i Schwark (2004) prowadząc badania biomonitoringowe z wykorzystaniem igieł sosny oraz świerka na terenie miast: Kolonii, Saarland, Houston i Gdańska odnotowali, że fenantren, fluoranten i piren były związkami, których oznaczono największą ilość. W przypadku Houston stwierdzono również wysoką zawartość fluorenu w igłach. W badaniach tych, podobnie jak u innych autorów, w których wykorzystano igły w biomonitoringu WWA, węglowodory 5- i 6-pierścieniowe występowały w mniejszych ilościach (Librando i wsp. 2002, Hwang i wsp. 2003, Klamerus-Iwan i wsp. 2018, Cindoruk i wsp. 2020). W niniejszych i przytoczonych powyżej badaniach materiał roślinny pobierano zarówno w lasach, jak i na terenach miejskich. Wyniki te pokazują więc, że lżejsze i bardziej lotne WWA prawdopodobnie mogą być lepiej pobierane przez igły roślin. Związki o niskiej masie cząsteczkowej (głównie 2- i 3-pierścieniowe), występujące w atmosferze głównie w fazie gazowej, mogą bezpośrednio przechodzić do wewnętrznych przedziałów liści przez aparaty szparkowe, podczas gdy cięższe WWA (5- i 6-pierścieniowe) wraz z cząstkami stałymi gromadzą się w warstwie woskowej igieł, gdzie mogą być narażone na wypłukiwanie przez wodę i większą fotodegradację. Nie można również wykluczyć, że lekkie WWA ze względu na fakt, że nie są związane z cząstkami stałymi mogą pokonywać większe odległości od źródeł emisji i wraz z masami powietrza docierają do ekosystemów leśnych Beskidów.

Zawartość benzo(a)pirenu (BaP) w igłach świerków rosnących na obszarze Beskidu Śląskiego (1,7 i 1,6 ng·g⁻¹ s.m.) i Żywieckiego (1,5 i 0,6 ng·g⁻¹ s.m.) była wielokrotnie niższa niż w Katowicach (41 ng·g⁻¹ s.m.), czy oznaczona przez Borgulata i Staszewskiego (2018) w Koninie (36 ng·g⁻¹ s.m.). Należy tutaj podkreślić, że średnioroczne stężenie benzo(a)pirenu w powietrzu (pył PM₁₀) obliczone na podstawie danych uzyskanych ze stacji pomiarowej WIOŚ w Katowicach, przy której pobierane były igły świerków wynosiło 5,5 ng·m⁻³ i było blisko pięciokrotnie wyższe od dopuszczalnej normy (1,0 ng·m⁻³) (WIOŚ 2018).

Przydatnym wskaźnikiem, dzięki któremu można ocenić potencjalną

kancerogenność całej grupy WWA zdeponowanych w próbach środowiskowych, w tym w tkankach roślinnych, jest potencjał kancerogeny (CP). W tabelach 9 (str. 63) i 11 (str. 69) zestawiono wyniki zawartości WWA oraz wartość wskaźnika CP dla jednorocznych igieł świerka uzyskane w niniejszej pracy oraz przez innych autorów. Wartości CP wyliczone dla beskidzkich lasów były blisko dwukrotnie mniejsze w porównaniu do wartości potencjału kancerogennego obliczonego dla świerków rosnących w pobliżu drogi ekspresowej (powierzchnia D) a blisko czterokrotnie niższe od odnotowanych dla świerków rosnących w centrum Wisły (powierzchnia W). Porównywalną wartość CP do obliczonych dla Beskidów odnotował Brorström-Lundén i Löfgren (1998) w badaniach prowadzonych w ekosystemach leśnych w Szwecji. Mniejszą wartość CP odnotował natomiast Staszewski i wsp. (2011) na terenie Bieszczadzkiego Parku Narodowego. Ciekawe jest również porównanie wartości potencjału kancerogennego obliczonego dla świerków rosnących w lasach na terenie Beskidów z wartościami uzyskanymi dla igieł świerków pochodzących z miast o charakterze przemysłowym - Katowic i Konina (Borgulat i Staszewski 2018). Wartość wskaźnika CP dla Katowic była ponad 10-krotnie większa niż wyliczona dla ekosystemów leśnych Beskidów. W Koninie wartość CP była blisko 20-krotnie większa. Można zatem powiedzieć, że niewielka ilość BaP oraz innych WWA o charakterze kancerogenym, dociera do obszarów leśnych Beskidu Śląskiego i Żywieckiego.

Porównując zawartość WWA w igłach 12-miesięcznych na obszarze Beskidu Śląskiego i Żywieckiego, można stwierdzić, że wyższe wartości poszczególnych węglowodorów w igłach występowały na obszarze Beskidu Śląskiego. W igłach świerka stwierdzono istotnie statystycznie większą zawartość: naftalenu (Naph), fluorenu (Fluo) oraz fluorantenu (Flt) w igłach (tabela 11, str. 69). Również dla całkowitej zawartości WWA stwierdzono, że ich zawartość w 12-miesięcznych igłach świerków w Beskidzie Śląskim w drugim roku badań ($291 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1} \text{ s.m.}$) była istotnie wyższa w porównaniu do średniej uzyskanej dla Beskidu Żywieckiego ($161 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1} \text{ s.m.}$).

W lasach Beskidu Śląskiego i Żywieckiego zawartość 15 WWA w 12-miesięcznych igłach świerków mieściła się w granicach od $114 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1} \text{ s.m.}$ do $370 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1} \text{ s.m.}$ Na obszarach czystych, takich jak Nizina Tybetańska zawartość 16 WWA (15 WWA + acenaftylen) w igłach świerków (*Picea spinulosa*) mieściła się w granicach od 32 do $162 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1} \text{ s.m.}$ (Luo i wsp. 2020). Wyniki te pokazują, że na obszarze Beskidów występuje zróżnicowanie depozycji WWA, a w niektórych

rejonach depozycja omawianych związków może być zbliżona do terenów o bardzo niskim stopniu urbanizacji.

U jodły (tabela 9, str. 63) stwierdzono istotnie statystycznie wyższą zawartość naftalenu, acenaftenu oraz całkowitej zawartość WWA w igłach pochodzących z Beskidu Śląskiego (drugi rok badań) w stosunku do Beskidu Żywieckiego (pierwszy rok badań). Na mapach 1 i 2 prezentujących rozmieszczenie powierzchni badawczych można zauważyć, że powierzchnie leżące w obszarze Beskidu Śląskiego położone były w pobliżu miejscowości turystycznych takich jak: Brenna, Szczyrk i Wisła. Dodatkowo powierzchnie takie jak: Godziszka oraz Salmopol, poza bliskością Szczyrku położone były w niedalekiej odległości od miast takich jak: Bielsko-Biała i Żywiec, gdzie zanieczyszczenia powietrza często przekraczają dopuszczalne normy (odległości od wyżej wymienionych miast podano w tabeli 6). Ponadto wpływ na większą zawartość WWA w 12-miesięcznych igłach jodeł na powierzchniach zlokalizowanych w Beskidzie Śląskim w stosunku do Beskidu Żywieckiego mogła mieć większa ilość dróg i zabudowań w ich sąsiedztwie (tabela 15, str. 87).

Także Klamerus - Iwan i wsp. (2018) zaobserwowali w swych badaniach różnice w zawartości 18 WWA w igłach świerka i jodły zebranych z miejsc o różnym stopniu antropopresji. Badacze Ci zauważyli, że niezależnie od gatunku i rodzaju WWA najniższe stężenie WWA było na obszarze leśnym, wyższe na osiedlu miejskim, najwyższe zaś w centrum Krakowa.

Tabela 32

Zawartość WWA w 12-miesięcznych (rocznik bieżący) igłach świerka (nWWA – ilość oznaczonych związków z grupy WWA)

Źródło	Lokalizacja	nWWA; Σ WWA [ng·g ⁻¹ s.m.]	BaP [ng·g ⁻¹ s.m.]	Σkancer.WWA ^a [ng·g ⁻¹ s.m.] (%)	CP
Luo i wsp. (2020) ^b	Wyżyna Tybetańska	16; 32-162			
Niniejsza praca ^c	Las (Beskid Śląski)	15; 288	1,7	26 (9)	5
	Las (Beskid Żywiecki)	15; 176	1,0	22 (13)	3
	Droga ekspresowa	15; 735	3,0	51 (7)	13
	Miasto (Wisła)	15; 504	8,8	72 (14)	22
	Miasto (Katowice)	15; 390	41,0	153 (39)	59
Staszewski i wsp. (2011)	Las (Bieszczadzki Park Narodowy)	15; 268	0,1	3 (1)	0,5
Staszewski i wsp. (2012b)	Las (Tatrzański Park Narodowy)	15; 300	0,9	11 (3)	2
Brorström-Lundén i Löfgren (1998)	Las (Lake Gårdsjön, Szwecja)		3,7	27	6
Klamerus-Iwan i wsp. (2018)	Las (Rezerwat Czarna Różga)	18; 614	14,2		
	Miasto (Kraków, zabudowa mieszkaniowa)	18; 2217	38,4		
	Miasto (Kraków, w pobliżu drogi)	18; 2702	22,3		
Borgulat i Staszewski (2018)	Miasto (Konin)	14; 850	36,0	267 (31)	93
Staszewski i wsp. (2011)	Las (Bieszczadzki Park Narodowy, w pobliżu wypału węglu drzewnego)	15; 3322	50,0	285 (9)	80

^a WWA posiadające współczynnik kancerogeny względem BaP>0,01: BaA, Chry, BbF, BkF, BaP, DahA, BghiP i IcdP (EPA 2012)

^b Igły *Picea spinulosa*

^c Średnia z 2017 i 2018 roku

6.1.2 Określenie potencjalnych źródeł WWA w ekosystemach leśnych Beskidów

Lee i wsp. (1977) oraz Hwang i wsp. (2003) stwierdzili, że pewne WWA są charakterystyczne dla procesu pirolizy drewna i węgla w wysokiej temperaturze. Stwierdzono, że w procesie pirolizy w znacznych ilościach emitowane są: fluoranten, piren, benzo(a)antracen, chryzen, benzo(b)fluoranten, benzo(k)fluoranten, benzo(e)piren, benzo(a)piren, benzo(g,h,i)perylen i indeno(1,2,3-cd)piren. Uznaje się również, że wyżej wymienione związki są charakterystyczne głównie dla procesu spalania drewna (i biomasy) i oznacza się je jako ΣCOMB (Prahla i Carpenter 1983, Hwang i wsp. 2003, Han i wsp. 2020). Przed wprowadzeniem do samochodów katalizatorów węglowodory były emitowane w znacznych ilościach wraz ze spalinami samochodowymi. Według Rogge i wsp. (1993), pojazdy bez katalizatora emitowały 27 razy więcej WWA, zwłaszcza WWA o dużej masie cząsteczkowej, niż pojazdy wyposażone w katalizator. W badaniach Velali i wsp. (2018) stężenie 12 WWA w spalinach samochodowych wykazywało następującą prawidłowość: olej napędowy > olej napędowy z filtrem cząstek stałych > benzyna.

Stosunek ΣCOMB do całkowitej ilości oznaczanych WWA ($\Sigma\text{COMB}/\Sigma\text{WWA}$) jest powszechnie stosowany jako narzędzie do identyfikacji źródeł emisji, między innymi w analizach próbek środowiskowych, takich jak igły drzew (Hwang i wsp. 2003, Sun 2010, Tobiszewski i Namieśnik 2012, Borgulat i Staszewski 2018). Uważa się, że jeżeli współczynnik $\Sigma\text{COMB}/\Sigma\text{WWA}$ jest w przybliżeniu równy jedności (~ 1) to głównym źródłem WWA w danej lokalizacji są procesy spalania biomasy lub węgla (Ravindra 2008). Należy jednak pamiętać, że wymienione w powyższym akapicie WWA występują w powietrzu w przeważającej ilości w formie związanej z pyłami (Jones i wsp. 1992, Ouyang i wsp. 2018), które ze względu na zachodzący proces sedymentacji mogą być transportowane na bliższe odległości niż lżejsze węglowodory (2- i 3-pierścieniowe), wchodzące w skład fazy gazowej powietrza atmosferycznego (Meharg i wsp. 1998, Ribeiro i wsp. 2012, Ouyang i wsp. 2018). Zjawisko to może mieć kluczowe znaczenie w niniejszej pracy, ponieważ powierzchnie zlokalizowane w lasach znajdują się w pewnym oddaleniu od potencjalnych źródeł emisji, w związku z tym zanieczyszczenia wraz z masami powietrza muszą pokonać pewną drogę zanim ulegną depozycji w igłach.

U jodły przeprowadzona analiza wykazała istotnie większe wartości $\Sigma\text{COMB}/\Sigma\text{WWA}$ dla igieł 12-miesięcznych w stosunku do igieł 6-miesięcznych pochodzących z obydwu obszarów (wykres 15e, str. 98). U świerka istotne różnice

w wartościach omawianego wskaźnika występowały między igłami 6-miesięcznymi pochodzącymi z obydwu części Beskidów a igłami 12-miesięcznymi pochodzącymi z Beskidu Śląskiego (wykres 15f, str. 98). Można więc stwierdzić, że w okresie jesienno-zimowym występuje większa depozycja do ekosystemów leśnych WWA pochodzenia pirogenicznego w porównaniu do okresu wiosenno-letniego. Inną metodą oceny pochodzenia WWA w środowisku jest analiza izomerów. Jednymi z częściej używanych wskaźników w analizach środowiskowych, w tym analizach igieł, są: stosunek antracenu do fenantrenu ($\text{Ant}/(\text{Ant}+\text{Phen})$), oraz fluorantenu do pirenu ($\text{Flt}/(\text{Flt}+\text{Pyr})$) (Hwang i wsp. 2003, Howe i wsp. 2004, Lehndorff i Schwark 2004, Sun i wsp. 2010, Tobiszewski i Namieśnik 2012, Gope i wsp. 2018, Borgulat i Staszewski 2018). Stwierdzono, że antracen i fluoranten są mniej stabilne termodynamicznie niż ich izomery (odpowiednio fenantren i piren) (Neff i wsp. 2005), jednak większe ich ilości powstają podczas szybkiego procesu pirosyntezy jaki zachodzi w wysokiej temperaturze. Z kolei w powolnym procesie, jakim było formowanie się paliw kopalnych (ropy naftowej), którym towarzyszyła niższa temperatura, stężenie antracenu i fluorantenu jest wyraźnie mniejsze od ich izomerów (Iqbal i wsp. 2008).

Uznaje się, że jeśli współczynnik $\text{Flt}/(\text{Flt}+\text{Pyr})$ mieści się w zakresie od 0,4 do 0,5 oznacza to, że potencjalnym źródłem WWA są procesy spalania ropy naftowej. Wartości powyżej 0,5 wskazują na pirogeniczne spalanie biomasy lub węgla ($\text{Flt}/(\text{Flt}+\text{Pyr}) > 0,5$) (Yunker i wsp. 2002, De La Torre-Roche 2009). Wartość wskaźnika $\text{Ant}/(\text{Ant}+\text{Phen})$ większa od 0,1 również wskazuje na pirogeniczne pochodzenie WWA w środowisku (Pies i wsp. 2008, Gope i wsp. 2018). W badaniach Howe i wsp. (2004), w których wykorzystano igły świerka w biomonitoringu WWA w rejonie Alaski, niskie wartości $\text{Ant}/(\text{Ant}+\text{Phen})$ ($< 0,03$) wskazywały na źródła petrogeniczne (pochodzenie z ropy naftowej lub jej produktów).

Warto nadmienić, że węglowodory, wchodzące w skład obydwu wskaźników wykazują różną reaktywność oraz okresy półtrwania w środowisku, co może mieć wpływ na otrzymane wartości. Przemiany te nie są przedmiotem niniejszej rozprawy, należy jednak mieć je na uwadze. Przykładowo, antracen może szybciej ulegać fotodegradacji na powierzchni aparatu asymilacyjnego roślin od fenantrenu (Wild i wsp. 2005, Tobiszewski i Namieśnik 2012), w związku z czym istnieje ryzyko, że wraz z czasem ekspozycji omawianych węglowodorów na światło słoneczne współczynnik Ant/Phen będzie malał. Stwierdzono również, że piren wykazuje większą reaktywność

od fluorantenu, co z kolei może rzutować na wartości współczynnika $\text{Flt}/(\text{Flt}+\text{Pyr})$ (Niessner i wsp. 1985, Tobiszewski i Namieśnik 2012)

W przypadku igieł 6-miesięcznych u jodły, w obydwu latach badań i na obszarze obydwu badanych części Beskidów, wskaźnik $\text{Ant}/(\text{Ant}+\text{Phen})$ był mniejszy od 0,1, co sugeruje inne niż pirogeniczne pochodzenie zawartych w igłach WWA (wykres 15c, str. 98). Średnia wartość omawianego wskaźnika wyliczona dla igieł 12-miesięcznych, zarówno w Beskidzie Śląskim, jak i Beskidzie Żywieckim była większa od 0,1 co wskazuje, że WWA powstały prawdopodobnie w wyniku procesów spalania biomasy i/lub węgla. U świerka, zarówno w pierwszym, jak i drugim roku badań stosunek $\text{Ant}/(\text{Ant}+\text{Phen})$ wskazywał na pirogeniczne pochodzenie.

Różnice, które wystąpiły w wartościach analizowanego wskaźnika, między jodłą a świerkiem, mogły być spowodowane odmienną budową morfologiczną igieł oraz różnym składem i zawartością wosków epikutylarnych. Simonich i Hites (1995) stwierdzili, że jednym z czynników, który determinuje ilość lipofilowych zanieczyszczeń powietrza (w tym WWA) jest zawartość lipidów, w których związki te mogą być akumulowane. Hwang i wsp. (2003) w badaniach z wykorzystaniem igieł sosny stwierdzili, że współczynnik Ant/Phen wskazywał na odmienne źródła emisji WWA w porównaniu do innych zastosowanych współczynników (w tym: fluoranten/piren, metylofenantren/fenantren). Badacze stwierdzili, że wpływ na uzyskane przez nich wyniki mógł mieć szybszy rozpad antracenu od fenantrenu pod wpływem światła.

Wartości współczynnika $\text{Flt}/(\text{Flt}+\text{Pyr})$ uzyskane dla igieł jodły, podobnie jak w przypadku $\text{Ant}/(\text{Ant}+\text{Phen})$, wskazywały na pirogeniczne pochodzenie emisji w okresie jesienno-zimowym, natomiast w okresie wiosenno-letnim wskazywał na emisję z silników spalinowych. W przypadku analiz igieł świerka wyniki nie były tak jednoznaczne. Niemniej jednak, wyższe wartości odnotowano dla igieł 12-miesięcznych w stosunku do 6-miesięcznych (wykresy 15a i 15b, str. 98).

Również porównując udział procentowy poszczególnych grup WWA u igieł 6- i 12- miesięcznych można było zauważyć różnice świadczące o zmianie charakteru deponowanych zanieczyszczeń w okresie grzewczym (wykresy 14a i 14b, str. 95). U obydwu gatunków w igłach 12-miesięcznych w obydwu partiach Beskidów zmalała zawartość lotnych WWA (2- i 3-pierścieniowych) a wzrosła ilość związków półlotnych (4-pierścieniowych) oraz 5- i 6-pierścieniowych, które zazwyczaj występują w powietrzu w postaci związanej z cząstkami stałymi. Największe zróżnicowanie w udziale poszczególnych grup związków w igłach 6- i 12-miesięcznych można było zauważyć

na powierzchni odniesienia w Katowicach (K), gdzie zawartość lotnych WWA w igłach 6-miesięcznych wynosiła blisko 50% u obydwu gatunków, a po okresie grzewczym zmalała do ok. 20%.

Khalili i wsp. (1995) stwierdzili, że silniki benzynowe emitują znaczne ilości naftalenu i trójpierścieniowych WWA, z kolei Claxton (2015) zaznaczył, że wszystkie rodzaje paliw są główną przyczyną emisji WWA: naftalenu, acenaftenu, acenaftyleny, antracenu, fenantrenu, fluorenu, fluorantenu i pirenu. Nie można wykluczyć więc, że znaczny ruch samochodowy w okresie wiosenno-letnim przyczynił się do większego ich udziału w igłach 6-miesięcznych. Równie jednak prawdopodobne jest, że wpływ na otrzymane wyniki miała większa depozycja cięższych WWA (4-, 5- i 6-pierścieniowych) w okresie jesienno-zimowym, co można wytłumaczyć zarówno większą ich emisją w okresie grzewczym, jak i warunkami meteorologicznymi (większą wilgotnością i niższą temperaturą) sprzyjającymi kondensacji WWA na cząstkach stałych, które w tej postaci łatwiej są deponowane na powierzchni igieł (Venkataraman i Friedlander 1994).

Innymi metodami, którymi posłużono się celem określenia potencjalnych źródeł WWA docierających do lasów w Beskidzie Śląskim i Żywieckim były analizy wielowymiarowe - analiza skupień oraz analiza głównych składowych (PCA). Ich celem było określenie podobieństwa całych profili WWA zatrzymanych przez igły drzew rosnących na powierzchniach w lasach beskidzkich do igieł drzew eksponowanych na emisję pochodzącą z niskiej zabudowy (powierzchnia w Wiśle (W) oraz emisję komunikacyjną (powierzchnia przy drodze ekspresowej (D)).

W pierwszym roku badań stwierdzono, że profil WWA oznaczonych w 6-miesięcznych igłach jodeł na powierzchniach Salmopol (S) i Olza 1 (O₁) w Beskidzie Śląskim oraz powierzchni Sobkówka (Sb) w Beskidzie Żywieckim był zbliżony do profilu igieł drzew rosnących w pobliżu drogi szybkiego ruchu (D). Analiza wykonana dla igieł pochodzących z tych samych powierzchni po okresie grzewczym (igły 12-miesięczne), wykazała z kolei podobieństwo profilu WWA do igieł z powierzchni Wisła (wykresy 16a i 16b, str. 101).

U świerka analiza wykonana dla igieł 6-miesięcznych wykazała, że powierzchnie znajdujące się w lasach beskidzkich miały odmienny profil WWA od powierzchni zlokalizowanych w Wiśle i powierzchni znajdującej się przy drodze ekspresowej. Obliczenia wykonane w pierwszym roku badań dla igieł 12-miesięcznych wykazały jednak podobieństwo profilu WWA w igłach pochodzących z pięciu powierzchni w Beskidzie Śląskim (Salmopol (S), Olza 1 (O₁), Olza 2 (O₂), Wilczy Potok (P)

i Godziszka (G)) oraz powierzchni Soblówka (Sb) w Beskidzie Żywieckim do igieł ze stanowiska w Wiśle (wykres 17b, str. 102). W drugim roku badań rezultaty przeprowadzonej analizy skupień były odmienne. Na różnice jakie występowały pomiędzy kolejnymi latami badawczymi w zawartości poszczególnych związków z grupy WWA zatrzymanych przez igły drzew pochodzących z powierzchni badawczych, oprócz zróżnicowania ilości emisji pochodzących ze źródeł lokalnych, mogły mieć wpływ warunki meteorologiczne takie jak: temperatura, ilość opadów oraz kierunek wiatrów, które wykazywały zmienność w okresie realizowanych badań (podrozdział 4.2 str. 45).

Podsumowując można powiedzieć, że w przypadku części analizowanych powierzchni uzyskano zbliżony rezultat jak w przypadku analiz wskaźników WWA, pokazujący, że w okresie wiosenno-letnim jednym z głównych źródeł WWA docierających do lasów beskidzkich jest ruch samochodowy a w okresie jesienno-zimowym emisje pochodzące z niskiej zabudowy.

Odmienne rezultaty grupowania powierzchni otrzymano w przypadku analizy PCA. Jedynie w przypadku jodły stwierdzono zbliżony profil WWA igieł 12-miesięcznych u pochodzących z czterech powierzchni zlokalizowanych w lasach (powierzchnie: Salmopol (S), Olza 1 (O₁), Godziszka (G) oraz Soblówka (Sb)) do igieł pochodzących z powierzchni Wisła. Powierzchnie te odznaczały się od pozostałych zlokalizowanych w lasach większą zawartością 5- i 6-pierścieniowych WWA, które powstają w wyniku spalania węgla lub materii organicznej. W pozostałych przypadkach powierzchnie Wisła (W) oraz Droga ekspresowa (D) były powierzchniami opdstającymi.

Odmienne wyniki analiz PCA i analizy skupień otrzymanych dla jodły i dla świerka można wytłumaczyć różnicami w zawartości poszczególnych grup WWA jakie występowały pomiędzy badanymi gatunkami (tabela 25, str. 112).

Podjęto próbę określenia zależności między ilością emitorów lokalnych (zabudowań oraz dróg) a zawartością WWA oznaczonych w igłach świerków oraz jodeł rosnących w lasach beskidzkich. Należy tutaj zaznaczyć, że powierzchnie znajdujące się w ekosystemach leśnych zlokalizowane były w odległości przynajmniej kilkuset metrów od najbliższych zabudowań i dróg, oraz powyżej 1,5 km (tabela, 6 str 42) od większych miast i wsi. W przypadku obydwu gatunków stwierdzono istotną zależność między ilością WWA oznaczonych w 12-miesięcznych igłach a ilością dróg i zabudowań znajdujących się w odległości do 2,0 km. Wydaje się zatem, że wyżej wymienione

emitory oddziałują na pobliskie lasy zwiększając depozycję omawianych związków.

Ciekawe wyniki uzyskano w przypadku analiz PCA (wykresy 12 i 13, str. 92) pomiędzy proponowanymi przez autora wskaźnikami określającymi sumaryczną odległość emitorów powierzchniowych - budynków (BTD) - oraz emitorów liniowych - dróg (RTD) - a ilością poszczególnych grup WWA oraz pyłów zatrzymanych przez igły badanych gatunków. W przypadku jodły wykazano, że bliskość dróg silniej wpływała na depozycję lotnych WWA (2- i 3- pierścieniowych) w stosunku do bliskości zabudowań. Jest to zgodne z przytaczanymi danymi literaturowymi, które wskazują, że transport samochodowy jest jednym z podstawowych źródeł lekkich WWA (Kumari i wsp. 2011). Z kolei bliskość zabudowań w większym stopniu determinowała depozycję WWA 4-, 5- i 6-pierścieniowych.

U świerka nie udało się potwierdzić takiej prawidłowości, jednak gatunek ten zatrzymywał mniejsze ilości 4- i 5- pierścieniowych WWA w stosunku do jodły, co w przypadku stosunkowo czystego rejonu jakim są lasy górskie w Beskidach mogło mieć wpływ na otrzymane wyniki.

Podsumowując, można powiedzieć, że uzyskane w niniejszej pracy wyniki analiz wydają się potwierdzać tezę, że źródła lokalne mają wpływ na depozycję WWA w lasach Beskidu Śląskiego i Żywieckiego.

6.2 Depozycja metali ciężkich oraz pyłów na powierzchni igieł

Powierzchnia igieł stanowi rodzaj bioindykatora gromadzącego zanieczyszczenia, których stężenie można zmierzyć. Zanieczyszczenia powietrza docierające do organów asymilacyjnych mogą doprowadzić także do zmian na ich powierzchni, na co wskazują niektórzy autorzy (Grodzińska i wsp. 1997, Pogorzelski i wsp. 2014). Mechanizm osadzania się zanieczyszczeń pyłowych na powierzchni igieł został opisany w odrębnym paragrafie (6.1.1).

Przedstawione w niniejszej pracy wartości zanieczyszczeń pyłowych zdeponowanych na powierzchni igieł badanych gatunków – świerka oraz jodły, trudno scharakteryzować, ze względu na brak porównawczych danych literaturowych. Otrzymane w niniejszej pracy wartości pyłów w igłach można porównać między innymi z danymi uzyskanymi przez Cape'a i wsp. (1989), gdzie określono stopień zapylenia igieł świerka pospolitego w 12 lokalizacjach znajdujących się w transekcie przechodzącym przez: Niemcy, Anglię i Holandię. Należy tutaj podkreślić, że pod koniec lat

osiemdziesiątych kraje Europy Zachodniej poradziły już sobie z niekontrolowaną emisją pyłów z zakładów przemysłowych. W badaniach Cape'a i wsp. (1989) zawartość pyłów w jednorocznych igłach *Picea abies* mieściła się w granicach od 460 do 1263 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ s.m. a średnia zawartość pyłów w igłach wynosiła 909 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ s.m. W niniejszej pracy średnie zawartości pyłów w bieżącym roczniku igieł świerka (igłach 12-miesięcznych) w Beskidzie Śląskim wynosiły 1572 i 1798 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ s.m. a w Beskidzie Żywieckim 1317 i 1525 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ s.m. Wartości te były większe od wyników uzyskanych przez Cape'a (tabela 13, str. 75).

Należy podkreślić jednak, że ilość zgromadzonego pyłu na powierzchni igieł często nie charakteryzuje antropopresji w danej lokalizacji. Staszewski i wsp. (1999) w swoich badaniach stwierdzili, że stosunkowo duża zawartość pyłów zgromadzona na igłach świerków w Słowińskim Parku Narodowym (1200 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ s.m.), który jest uważany za teren „czysty” spowodowana była osadzaniem się substancji nieorganicznych takich jak: piasek lub chlorek sodu, które były наносzone z wiatrem od strony morza i odkładane na powierzchni igieł. W innych badaniach (Staszewski 2004) realizowanych na terenie 10 parków narodowych w południowej Polsce stwierdzono, że średnia depozycja pyłów w igłach bieżącego rocznika świerków wynosiła 1374 (± 391 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ s.m.). Najmniejszą zawartość pyłów odnotowano w Gorczańskim Parku Narodowym (787 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ s.m.) a największą w Ojcowskim Parku Narodowym (2293 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ s.m.). Na powierzchniach w Wilczym Potoku i Salmopolu w Beskidzie Śląskim odnotowano wówczas odpowiednio 1221 i 1512 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ s.m. Wyniki przedstawione w pracy Staszewskiego (2004) wydają się być o tyle istotne, że obrazują stopień obciążenia ekosystemów leśnych zanieczyszczeniami pyłowymi w Polsce Południowej pod koniec lat 90-tych. Ilość zanieczyszczeń pyłowych oznaczonych w niniejszych badaniach na 12-miesięcznych igłach świerków w Salmopolu (1744 i 1893 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ s.m.) oraz Wilczym Potoku (1767 i 1468 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ s.m.) była większa niż pod koniec lat 90-tych. Również średnia zawartość pyłów na powierzchni 12-miesięcznych igieł w Beskidzie Śląskim i Żywieckim była większa od średniej ich zawartości w parkach narodowych w 1999 roku.

Jednak, dopiero analizując skład pyłów docierających do danego obszaru można w pełni ocenić ich szkodliwość dla ekosystemu. W badaniach udowodniono, że nadmiar pyłów na powierzchni liści spowodował zmniejszenie ilości docierającego światła oraz zatykanie aparatów szparkowych (Chaturvedi i wsp. 2013, Sett 2017, Chaudhary i Rathore 2019), co zmniejszyło poziom transpiracji i wymiany gazowej. Wartości

otrzymane w niniejszej pracy nie wskazują, aby zanieczyszczenia pyłowe zatrzymane na igłach świerka wywoływały negatywne efekty fizjologiczne.

W tabeli 14 (str. 82) przedstawiono współczynniki korelacji rang r-Pearsona obrazujące zależność między zawartością zanieczyszczeń pyłowych w igłach badanych gatunków a zawartością metali ciężkich w pyłach. Na podstawie przeprowadzonych analiz można zauważyć, że wraz z ilością zatrzymanych pyłów na igłach rosła zawartość metali ciężkich takich jak: Zn, Cu, Pb i Ni. Wydaje się jednak, że ich depozycja do ekosystemów leśnych w Beskidach jest mniejsza niż w latach 90-tych. Staszewski (2004) w rejonie przełęczy Salmopolskiej stwierdził zawartość ołowiu zatrzymanego przez igły na poziomie $0,470 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ s.m., natomiast w rejonie Wilczego Potoku zawartość ołowiu była większa i wynosiła $0,530 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ s.m. W niniejszej pracy zawartość ołowiu w pyłach zdeponowanych na 12-miesięcznych igłach świerków wynosiła w Wilczym Potoku - $0,078$ i $0,092 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ s.m. a w Salmopolu – $0,176$ i $0,188 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ s.m. Również średnia zawartość ołowiu na powierzchni igieł świerków w Beskidzie Śląskim ($0,129$ i $0,166 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ s.m.) jak i Beskidzie Żywieckim ($0,085$ i $0,125 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ s.m.) odnotowana w niniejszej pracy była na niższym poziomie niż średnia dla parków narodowych w południowej Polsce w latach 90-tych - $0,408 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ s.m. (Staszewski 2004).

Spośród powierzchni znajdujących się na obszarze Beskidów największą zawartość ołowiu w 12-miesięcznych igłach świerków odnotowano w Wiśle ($0,293 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ s.m.). W Katowicach, gdzie w dalszym ciągu zlokalizowanych jest wiele zakładów przemysłowych, stwierdzono jednak ponad kilkukrotnie większą zawartość tego pierwiastka ($2,263 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ s.m.).

W 1999 roku Staszewski (2004) stwierdził, że średnia zawartość kadmu na powierzchni 12-miesięcznych igieł świerków w parkach narodowych Polski Południowej była na poziomie $0,070 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ s.m. a zawartość tego pierwiastka na powierzchni igieł świerków w Wilczym Potoku i Salmopolu wynosiła odpowiednio $0,090 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ s.m. i $0,110 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ s.m. W niniejszej pracy na wszystkich powierzchniach ilość kadmu na powierzchni igieł była niższa niż granica oznaczalności dla zastosowanej metody ($0,004 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ s.m.), co wskazuje na redukcję depozycji tego pierwiastka do ekosystemów leśnych Beskidów.

W Katowicach stwierdzono mniejszą zawartość kadmu na igłach świerków ($0,020 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ s.m.) w porównaniu do Wisły ($0,180 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ s.m.). Na podstawie danych z KOBiZE (2017) trudno jest wytłumaczyć otrzymany wynik. Miejsce poboru igieł w Wiśle znajdowało się niedaleko dworca autobusowego, być może emisja tego

pierwiastka miała lokalny charakter komunikacyjny. Kadm jest wykorzystywany m.in. do produkcji opon i hamulców, a także jako dodatek do olejów silnikowych, smarów oraz mas bitumicznych. Emisja tego pierwiastka następuje także na skutek spalania oleju napędowego, a zgodnie z badaniami przeprowadzonymi w Danii, największym źródłem emisji kadmu są oleje silnikowe (Winther i wsp. 2010).

W badaniach Staszewskiego (2008), w igłach świerka zbieranych na terenie wszystkich 23 parków narodowych w Polsce, średnie zawartości miedzi i cynku na powierzchni igieł świerków wynosiły odpowiednio 0,040 i 0,200 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ s.m. W niniejszej pracy w Beskidzie Śląskim i Żywieckim otrzymano wyższe wartości (tabela 13a, str. 75), co może wskazywać na antropopresję związaną ze spalaniem węgla lub drewna na badanym obszarze.

Niewiele jest badań dotyczących wykorzystania igieł jodły jako biomonitora depozycji zanieczyszczeń powietrza do ekosystemów. W badaniach Gandois i Probst (2012) określono ilość metali ciężkich w woskach, jak również w całych igłach jodłowych. Igły do badań zbierano w 2008 roku w 100 letnim drzewostanie jodłowym rosnącym na wysokości 950 m.n.p.m. w Pirenejach. W badaniach stwierdzono, że część metali (Fe, Cd i Cu), a przede wszystkim ołów, w znacznej ilości pochodziła z depozycji atmosferycznej. W przypadku ołowiu jego zawartość w woskach epikutylarnych była ponad dziesięciokrotnie większa niż we wnętrzu igieł. Stwierdzono następujące zawartości metali ciężkich w pyłach: Ni - 0,67 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ s.m., Cu – 0,64 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ s.m., Pb – 0,21 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ s.m. oraz Cd – 0,11 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ s.m. Na terenie Beskidu Śląskiego i Żywieckiego stwierdzono mniejsze ilości oznaczanych pierwiastków na powierzchni igieł jodeł (Ni – 0,181 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ s.m., Cu – 0,390 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ s.m., Pb – 0,147 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ s.m., Cd <0,004 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ s.m.)². Również proporcje oznaczonych pierwiastków były inne niż w przytoczonych badaniach.

Według KOBiZE (2019) w 2017 emisja metali ciężkich w Polsce cechowała się następującą zależnością: Zn>Pb>Cu>Ni>As>Cd (tabela 4). Największy udział w emisji cynku i ołowiu do środowiska atmosferycznego w Polsce związany był z procesami produkcyjnymi głównie powiązanymi z metalurgią. Istotnym źródłem omawianych metali w środowisku atmosferycznym były również procesy spalania związane z przemysłem oraz poza nim, w których największa ich część pochodziła z gospodarstw domowych. W przypadku miedzi największy udział w emisji tego pierwiastka miał

² Wartości średnie dla Beskidu Śląskiego i Żywieckiego

transport drogowy oraz, podobnie jak w przypadku cynku i ołowiu, procesy spalania poza przemysłem.

W niniejszej pracy u obydwu gatunków, zarówno w igłach 6- jak i 12-miesięcznych, depozycję metali ze środowiska atmosferycznego w beskidzkich lasach cechowała zależność: $Zn > Cu > Pb > Ni > As > Cd$. Można zatem powiedzieć, że za wyjątkiem miedzi i ołowiu, zawartość metali na powierzchni igieł odzwierciedlała zinwentaryzowaną emisję analizowanych pierwiastków w Polsce. Większy udział miedzi od ołowiu na powierzchni igieł w porównaniu do danych z KOBiZE (2019) można wytłumaczyć oddaleniem od ośrodków przemysłowych będących głównym źródłem emisji ołowiu w Polsce.

Podjęto również próbę określenia czy emisje lokalne mogą mieć wpływ na ilość zatrzymanych zanieczyszczeń pyłowych na powierzchni igieł świerków oraz jodeł rosnących na stanowiskach w lasach. Jako miarę potencjalnej antropopresji przyjęto ilość zabudowań oraz dróg w otoczeniu wybranych powierzchni badawczych. W przypadku obydwu gatunków stwierdzono istotną zależność między ilością pyłów i metali ciężkich w pyłach zatrzymanych na powierzchni igieł a ilością dróg i zabudowań znajdujących się w odległości do 2,0 km. Wykonana analiza potwierdza to tezę, że prawdopodobnie lokalne źródła przyczyniają się do depozycji zanieczyszczeń pyłowych, a co za tym idzie metali ciężkich, do ekosystemów leśnych (tabela 16 i 17, str. 89). Istotne zależności otrzymano również w przypadku parametrów BTD i RTD, w których oprócz ilości emitorów wzięto pod uwagę ich odległość od powierzchni (tabele 18 i 19, str. 91).

W przypadku powierzchni Salmopol (S), która została wykluczona z analizy jako powierzchnia odstająca, pomimo stosunkowo niewielkiej ilości zabudowań oraz dróg w odległości do 2 km stwierdzono wysokie zawartości pyłów na powierzchni 12-miesięcznych igieł. Nie można wykluczyć, że w przypadku powierzchni tej zanieczyszczenia pyłowe pochodziły z bardziej odległych rejonów takich jak Szczyrk czy Żywiec a na zwiększoną depozycję zanieczyszczeń pyłowych wpływ miały uwarunkowania lokalne takie jak rzeźba terenu. Wyniki te pokazują, że mimo potencjalnego wpływu emitorów lokalnych na zawartość zanieczyszczeń pyłowych zatrzymanych przez igły, na ich zawartość mogą wpływać również emisje pochodzące ze źródeł znajdujących się w znacznej odległości. Zweryfikowanie tej hipotezy wymaga jednak odrębnych badań.

6.3 Porównanie depozycji zanieczyszczeń między jodłą a świerkiem

Franzaring i van der Eerden (2000) wykazali w swoich badaniach, że stopień akumulacji WWA u eukaliptusa kamaldulskiego (*Eucalyptus rostrate*), sosny kalifornijskiej (*Pinus radiata*) i topoli (*Populus hybridus*) może różnić się między nimi o rząd wielkości. W innych badaniach (Hellström i wsp. 2004), gdzie porównywano zawartość półlotnych związków organicznych (HCB, α - i γ -HCH) w igłach sosny w różnych lokalizacjach w Europie zauważono, że na stanowisku w Zakopanem ich zawartość w kosodrzewinie (*Pinus mugo*) jest znacznie niższa niż w sośnie zwyczajnej (*Pinus sylvestris*). Wynik ten był o tyle zaskakujący, że gatunki te należą do jednego rodzaju. Powyższe przykłady pokazują, że różnice w morfologii liści i fizjologii muszą być także traktowane jako ważne modyfikatory akumulowania związków lipofilowych przez rośliny. W nowszych badaniach Luo i wsp.(2020) przeprowadzonych na *Picea spinulosa*, *Abies spectabilis*, *Pinus densata* na terenie wschodnio-południowej Wyżyny Tybetańskiej wykazano, że stężenia lotnych (2- i 3-pierścieniowych) WWA kumulowały się w czasie, a stężenia dla 4- lub 5-6 pierścieniowych WWA nie wykazywały takiej zależności. Badacze uważali, że procesy osadzania się trwałych zanieczyszczeń organicznych zależą od właściwości fizykochemicznych konkretnego związku będącego przedmiotem zainteresowania, czynników środowiskowych, czy właściwości charakteryzujących igły. Co więcej, lotne WWA (2- i 3-pierścieniowe) mogą się łatwo przedostawać do wnętrza igieł, a mniej lotne związki (4–6 pierścieniowe WWA) prawdopodobnie pozostają na powierzchni igły, więc mogą na nie łatwo wpływać takie czynniki zewnętrzne jak: wiatr i opady (Klanova i wsp. 2009).

W przypadku igieł 6-miesięcznych w niniejszych badaniach jodła zawierała większą ilość lotnych WWA (2- i 3- pierścieniowych) w porównaniu do świerka. Analiza przeprowadzona dla igieł 12-miesięcznych wykazała u jodły większą zawartość związków lotnych oraz WWA 5- i 6-pierścieniowych (tabela 25, str. 112). Sumaryczna zawartość 15 WWA oznaczonych w igłach jodły była większa w stosunku do świerka w obydwu rocznikach igieł (wykres 25, str. 112)

Jednym z podstawowych czynników, który ostatecznie determinuje ilość lipofilowych zanieczyszczeń powietrza (w tym WWA) zawartych w igłach/liściach, jest zawartość lipidów epikutykularnych, w których związki te mogą być akumulowane (Simonich i Hites 1995, Franzaring i van der Eerden 2000, Mętrak i wsp. 2016). W niniejszej pracy, w celu określenia ilości wosków epikutykularnych u jodły (*Abies*

alba) i u świerka (*Picea abies*), posłużono się metodyką Cape'a i wsp. (1983). Na podstawie przeprowadzonych analiz (wykres 29, str. 116) stwierdzono, że zawartość wosków w igłach 6-miesięcznych u jodły i u świerka była na zbliżonym poziomie. Większą ilość wosków odnotowano jednak w przypadku igieł jodły – 1,9 % s.m. niż świerka – 1,6% s.m. Z kolei, u igieł 12-miesięcznych stwierdzono istotnie statystycznie większą zawartość wosków u jodły (2,0 % s.m.) w porównaniu do świerka (1,3 % s.m.). Wydaje się więc, że w przypadku jodły większa zawartość wosków epikutylarnych była jednym z czynników, który zadecydował o większej akumulacji WWA u tego gatunku w beskidzkich lasach.

Jednym z parametrów jaki mógł decydować o ilości zanieczyszczeń zatrzymywanych przez igły badanych gatunków jest ich powierzchnia, ponieważ to ona w pierwszej kolejności ma kontakt z zanieczyszczeniami obecnymi w powietrzu. Wykonywane analizy zawartości zanieczyszczeń przeliczano na suchą masę igieł. Warto podkreślić jednak, że otrzymane w niniejszej pracy różnice w zawartości zanieczyszczeń zatrzymanych przez igły prawdopodobnie nie były spowodowane większą powierzchnią igieł jodły w stosunku do igieł świerka, ponieważ nie wskazano różnic w parametrze LMA pomiędzy wspomnianymi gatunkami (wykres 30, str. 117). W innych badaniach (Čater i Diaci 2017) stwierdzono jednak, że wartość LMA dla igieł jodły pospolitej była mniejsza niż dla igieł świerka niezależnie od warunków świetlnych. Pokazuje to zatem, że wskaźnik ten powinno się brać pod uwagę w badaniach biomonitoringowych.

W badaniach Franzaring i van der Eerden (2000) stwierdzono, że wysoka zawartość wosków epidermalnych liści u eukaliptusa odpowiada za większą zawartość WWA niż u innych badanych gatunków. W badaniach Howsam i wsp. (2000) zaobserwowano, że większa ilość lipidów w liściach dębu koreluje dodatnio z ilością zdeponowanych WWA. Należy jednak pamiętać, że skład chemiczny wosków ma również duże znaczenie w ilości zatrzymywanych zanieczyszczeń przez liście roślin a duża ilość lipidów (w tym wosków) niekoniecznie musi być skorelowana z dużą ilością zanieczyszczeń osadzonych na ich powierzchni (Li i wsp. 2010, Sæbø i wsp. 2012). Rośliny mogą albo pobierać WWA bezpośrednio w formie gazowej przez aparaty szparkowe lub WWA mogą ulegać adsorpcji do powierzchni liścia, gdzie następnie mogą się rozpuszczać w woskowej warstwie kutikuli pokrywającej liście. Badacze podkreślają, że oprócz cech związanych z kształtem i powierzchnią liści, to właśnie kutikula liści odgrywa kluczową rolę w sorpcji WWA. W tym aspekcie, nie tylko jej skład chemiczny (np. wahania w stężenia poszczególnych składników odpowiedzialnych za hydrofobowość), ale także fizyczna

struktura kutikuli (np. grubość, morfologia, zmiany z wiekiem, obecność kryształów) jest istotna (Oishi 2013, Terzaghi i wsp. 2013, Mętrak i wsp. 2016)

Pyły i obecne w nich WWA mogą być odkładane na igłach w wyniku depozycji mokrej (wraz z opadem) (Staszewski 2004, Mukhopadhyay i wsp. 2020). Wobec powyższego czynniki takie jak: kształt igieł oraz ich hydrofobowość również będą wpływały na ilość zatrzymanych zanieczyszczeń. Igły świerka mają cylindryczny kształt co powoduje, że krople wody, mogące nieść ze sobą zanieczyszczenia, łatwo spływają z ich powierzchni. W przypadku igieł jodły woda jest łatwiej zatrzymywana, co może umożliwiać łatwiejsze przechodzenie zanieczyszczeń do warstwy woskowej epikutyki. W celu porównania stopnia hydrofobowości igieł jodły oraz świerka wykonano pomiary kątów kontaktowych u obydwu gatunków (wykres 31, str. 118). Przeprowadzona analiza wykazała, że igły świerka mają bardziej hydrofobową powierzchnię od jodły (t-test, $p < 0,0001$). Silniejsze „odpychanie” kropeł wody od powierzchni igieł również mogło mieć wpływ na różnice w akumulacji zanieczyszczeń pomiędzy badanymi gatunkami. Większą hydrofobowość igieł świerka w stosunku do jodły można wytłumaczyć obecnością aparatów szparkowych na ich powierzchni (Smith i McClean 1989, Reed i Smith 2012), jednak zagadnieniu wpływu budowy morfologicznej powierzchni igieł badanych gatunków na potencjalną zdolność do zatrzymywania zanieczyszczeń należało by poświęcić odrębne, bardziej szczegółowe badania.

Mimo różnic w budowę morfologiczną zarówno jodły jak i świerk akumulowały zbliżoną ilość zanieczyszczeń pyłowych na igłach (wykres 24, str. 111). Ponadto stwierdzono istotne zależności między zawartością zanieczyszczeń (2-, 3- i 4-pięścieniowych WWA, pyłami oraz metalami ciężkimi) w igłach jodły a ich zawartością w aparacie asymilacyjnym świerka (wykres 28a i 28b, tabela 26) co pokazuje, że obydwa gatunki pobierały wyżej wymienione substancje w przybliżeniu proporcjonalnie do ich zawartości w środowisku atmosferycznym. Jednak, mimo przeprowadzonych analiz trudno jest stwierdzić, który gatunek lepiej nadaje się do badań biomonitoringu powietrza na terenie Beskidów. Z jednej strony jodła wykazuje większą zdolność dopobierania WWA ze środowiska atmosferycznego od świerka. Z drugiej strony gatunek ten występuje rzadziej na terenie Beskidów oraz brakuje porównawczych danych literaturowych, które są pomocne przy interpretacji wyników.

6.4 Zawartość metali ciężkich w igłach badanych gatunków

Analizę zawartości metali ciężkich w narządach asymilacyjnych jodły oraz świerka przeprowadzono w celu oceny możliwych skutków oddziaływania tych pierwiastków na lasy w Beskidzie Śląskim i Żywieckim. Obecnie, kiedy w zakładach przemysłowych ograniczono ich emisję do środowiska atmosferycznego, przypuszczalnie istotnym źródłem tych pierwiastków w ekosystemach leśnych w Beskidach jest ruch komunikacyjny oraz spalanie węgla i biomasy w piecach grzewczych. Przez lata jednak analizowany obszar był poddawany silnej antropopresji ze strony otaczających go okręgów przemysłowych, o czym świadczyły opady o kwaśnym charakterze oraz wysokie ładunki azotu i siarki docierające do beskidzkich lasów (Staszewski 2004). W znajdujących się w stosunkowo niedalekiej odległości od Beskidów rejonach przemysłowych (Górnośląskim Okręgu Przemysłowym, Rybnickim Okręgu Węglowym oraz Zagłębiu Ostrawsko-Karwińskim) wraz z zanieczyszczeniami o charakterze zakwaszającym emitowane były w znacznych ilościach metale ciężkie. Udowodniono, że pierwiastki te mogą być przenoszone na odległości wynoszące setki kilometrów (Nickel i wsp. 2018). W ekosystemach leśnych metale ciężkie mogą ulegać depozycji suchej lub mokrej (Staszewski 2004) i akumulować się w środowisku glebowym. O tym, że gleby w obszarach górskich południowej Polski mogą być zanieczyszczone metalami ciężkimi (As, Zn i Pb) pisał między innymi Jaguś i wsp. (2013) prowadząc badania w Beskidzie Małym. Stosunkowo wysokie wartości ołowiu w glebie w Beskidzie Śląskim w rejonie Czantorii, Baraniej Góry oraz Równicy odnotowała również Kandziora i wsp. (2009).

Po przedostaniu się do środowiska glebowego metale ciężkie mogą być aktywnie pobierane przez korzenie a następnie wchodzić w skład aparatu asymilacyjnego roślin. Część z nich, takich jak: miedź i cynk są konieczne dla prawidłowego przebiegu procesów metabolicznych, inne takie jak: ołów, czy kadm nie pełnią żadnej istotnej fizjologicznej roli w roślinach i wykazują działanie toksyczne (Kabata-Pendias 2011, Ociepa-Kubicka i Ociepa 2012). Pobierając igły drzew z danej lokalizacji jesteśmy w stanie otrzymać informację odnośnie aktualnie docierających zanieczyszczeń do ekosystemów (na podstawie analizy pyłów zdeponowanych na ich powierzchni) oraz możemy próbować dokonać oceny wpływu emisji antropogenicznych w skali wieloletniej oceniając ich potencjalny wpływ na organizmy roślinne (Mętrak i wsp. 2016).

Z przeprowadzonych analiz wynika, że zarówno świerk, jak i jodła wykazują zbliżoną zdolność do pobierania metali ciężkich ze środowiska glebowego. Wskaźnik

MAI (*metal accumulation index*) u jodły (3,74) był mniejszy niż u świerka (5,01). Mniejszą zmienność zawartości pierwiastków w igłach u jodły można wytłumaczyć jej głębszym systemem korzeniowym. Przypuszczalnie gatunek ten, w mniejszym stopniu w porównaniu do świerka, pobiera pierwiastki z wierzchniej warstwy gleby, która może być wzbogacona o pierwiastki pochodzenia antropogenicznego. Wartości wskaźników MAI dla innych gatunków drzewiastych takich jak robinia akacjowa (*Robinia pseudoacacia*) czy brzoza brodawkowata (*Betula pendula*), które odznaczają się wysoką zdolnością do pobierania metali ciężkich ze środowiska glebowego, potrafią być kilkukrotnie większe w porównaniu do wartości MAI otrzymanych dla analizowanych w niniejszej pracy gatunków (Nadgórska-Socha i wsp. 2016, 2017). Z kolei wartość wskaźnika MAI otrzymana dla *Pisus sylvestris* (2,52) przez Pajaka i wsp. (2018) z hałdy z materiałów po przetworzeniu rudy cynku i ołowiu w Tarnowskich Górach była zbliżona do uzyskanych wartości MAI w niniejszych badaniach.

U obydwu gatunków zaobserwowano, że zawartość oznaczanych metali ciężkich w igłach cechuje się następującą zależnością: $Zn > Cu > Ni > Pb > Cd > As$, która nie odzwierciedlała stosunków ilościowych analizowanych pierwiastków w środowisku glebowym ($Zn > Pb > Cu > Ni > As > Cd$). Otrzymane różnice mogą wynikać z faktu, że korzenie gatunków pobierały pierwiastki z innej głębokości niż analizowana gleba. Wskazywałoby to wówczas na antropogeniczne pochodzenie niektórych z analizowanych pierwiastków, w tym ołowiu, którego średnia zawartość w środowisku glebowym w Beskidzie Śląskim wynosiła $104 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ s.m. Wedle obecnie obowiązujących przepisów dopuszczalna wartość ołowiu w glebie wynosi $500 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ s.m. (Dz.U. 2016 poz. 1395) jednak poprzednio obowiązująca ustawa dopuszczała zawartość tego pierwiastka na poziomie do $100 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ s.m.

Zastanawiająca jest stosunkowo wysoka zawartość cynku w igłach świerków w obydwu partiach Beskidów ($\sim 35 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ s.m.) w porównaniu do wyników uzyskanych przez innych autorów w tym rejonie (tabela 35, str. 155). W badaniach Zwolińskiego (2003), w których igły były pobierane blisko 20 lat temu (1999 i 2000 rok) stwierdzono blisko dwukrotnie mniejszą jego zawartość ($19,4 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ s.m.). Zbliżoną do Zwolińskiego (2003) zawartość cynku w igłach otrzymała Kandziora i wsp. (2009) prowadząc badania w rejonie Beskidu Śląskiego. Z danych literaturowych wynika, że emisja cynku do środowiska atmosferycznego maleje od początku lat 90-tych (Hławiczka 2008). Jaguś i wsp. (2013) zwrócił uwagę, że zanieczyszczenie cynkiem środowiska glebowego w Beskidzie Małym, występuje w sąsiedztwie terenów zurbanizowanych. Nie

wykluczone zatem, że emisje pochodzenia antropogenicznego w dalszym ciągu istotnie wpływają na depozycję cynku do środowiska glebowego, z którego ten pierwiastek jest pobierany przez rośliny. Wskazują na to również analizy pyłów zawartych na powierzchni igieł, w których cynk był pierwiastkiem, którego stężenie było najwyższe spośród wszystkich analizowanych metali. Innym czynnikiem decydującym o wysokim stężeniu wspomnianych metali w igłach świerków mogło być pH gleby. Na wszystkich stanowiskach odczyn gleby wykazywał kwaśny charakter (tabela 31, str. 122), co sprzyja mobilności pierwiastków o charakterze metalicznym w środowisku glebowym (Chuan i wsp. 1996, Kim i wsp. 2013, Król i wsp. 2020). Jednak w badaniach prowadzonych w 23 parkach narodowych (Staszewski 2012) oraz w Małych Pieninach (Panek i Szczepańska 2005) świerk kumulował podobną do uzyskanych w niniejszej pracy ilość cynku. Porównując zawartość cynku w igłach jodły (30,7 i 33,9 mg·kg⁻¹ s.m. odpowiednio w Beskidzie Śląskim i Beskidzie Żywieckim) z wynikami otrzymanymi przez innych autorów w Gorcach (~54 mg·kg⁻¹ s.m., Niemtór 1997), Górach Choczańskich (94 mg·kg⁻¹ s.m., Grešíková i Janiga 2017), Wzgórzach Trzebnickich (~33 mg·kg⁻¹ s.m., Szymura 2009) czy Pirenejach (43,8 mg·kg⁻¹ s.m., Gandoist i Probst 2012) można zauważyć, że zawartość tego pierwiastka jest na niższym lub porównywalnym poziomie do innych stanowisk.

Porównując uzyskane w niniejszej pracy wartości cynku w igłach badanych gatunków z wartościami granicznymi uzyskanymi na podstawie analiz zawartości tego pierwiastka w igłach jodeł oraz świerków na blisko 800 powierzchniach monitoringowych (ICP Forests 2017a) można powiedzieć, że zawartość cynku u obydwu gatunków rosnących w Beskidach jest na poziomie fizjologicznym i nie powinna wpływać negatywnie na ich kondycję zdrowotną (tabela 34, str. 154).

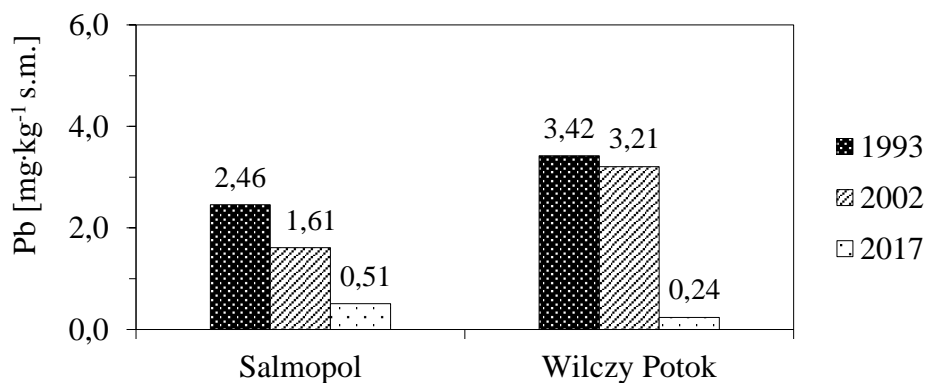
Dokonując porównania zawartości ołowiu w świerczynach beskidzkich z wynikami innych autorów związanymi z tym obszarem można uznać, że od końca lat 90-tych zmalała jego zawartość w igłach. W latach 1999-2001 Zwoliński (2003) określił zawartość ołowiu w igłach świerków w Beskidzie Śląskim na poziomie 2,34 mg·kg⁻¹ s.m. W 2005 roku Kandziora i wsp. (2009) oszacowali jego zawartość w igłach na około 0,46 mg·kg⁻¹ s.m. W prezentowanych badaniach zawartość ołowiu również była wyraźnie mniejsza niż w badaniach Zwolińskiego (2003) i wynosiła ~0,50 mg·kg⁻¹ s.m.

W niniejszej pracy, w celach porównawczych, realizowano badania na dwóch stanowiskach – w Szczyrku w rejonie przełęczy Salmopolskiej oraz w Brennej w rejonie Wilczego Potoku w pobliżu powierzchni monitoringowych Instytut Ekologii Terenów

Uprzemysłowionych. Od początku lat 90-tych na wskazanych powierzchniach instytut prowadził badania związane z monitoringiem monokultur świerkowych. W badaniach tych badano między innymi skład mineralny igieł, w tym zawartość metali ciężkich w igłach. Zarówno w badaniach Staszewskiego (2004) jak i niniejszej pracy, pobór prób oraz oznaczenia metali wykonywane były według zbliżonej metodyki. Porównując otrzymane wyniki z wynikami uzyskanymi przez Staszewskiego i wsp. (2008) również zauważyć można zmniejszającą się ilość ołowiu u świerczyn w Beskidach.

Średnia zawartość ołowiu u jodły wynosiła $0,40 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1} \text{ s.m.}$ w obydwu partiach Beskidów i była niższa niż w Górach Izerskich w 2002 roku – $3,0 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1} \text{ s.m.}$ (Hawryś i wsp. 2004), Wzgórzach Trzebnickich w roku 2003 $\sim 9,9 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1} \text{ s.m.}$ (Szymura 2009) czy Górach Choczańskich w 2017 roku – $12,0 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1} \text{ s.m.}$ (Grešíková i Janiga 2017).

Według Arndta i wsp. (1987), jeżeli zawartość ołowiu w igłach jest mniejsza od $3 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1} \text{ s.m.}$ to jest to minimalna zawartość tego pierwiastka i nie powinna wywoływać negatywnych skutków fizjologicznych. Można więc uznać, że zarówno u jodły, jak i u świerka ołów nie wpływa negatywnie na procesy fizjologiczne. Uzyskane zawartości były niższe niż zakres toksyczności dla roślin ($30\text{--}300 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1} \text{ s.m.}$) (Kabata-Pendias i Pendias 1992, Nadgórska-Socha i wsp. 2013)

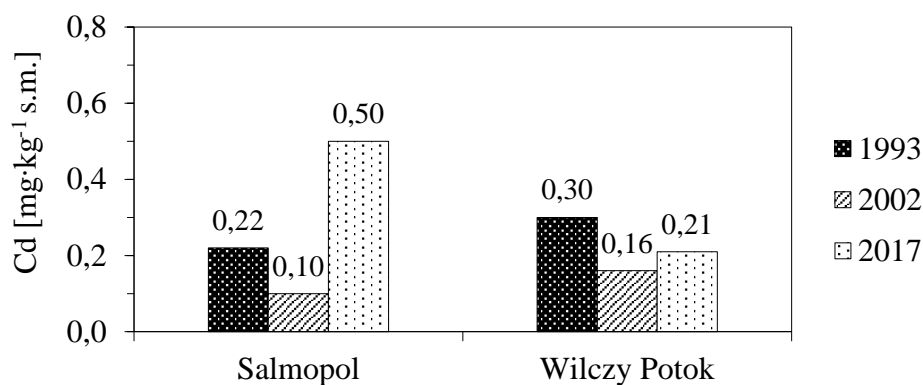


Wykres 34

Zawartość ołowiu w igłach świerków (rocznik bieżący) na stanowiskach Salmopol i Wilczy Potok. Rok 1993 i 2002 – Staszewski i wsp. (2008), 2017 rok – badania prezentowane w niniejszej pracy.

W przeciwieństwie do ołowiu zawartość kadmu na stanowiskach w Salmopolu i Wilczym Potoku była na wyższym poziomie niż w badaniach Staszewskiego i wsp. (2008) w 2002 roku. Na powierzchni Salmopol jego zawartość była również wyraźnie większa niż oznaczona w 1993 roku (wykres 35). Średnie stężenie tego pierwiastka w igłach świerków w Beskidzie Śląskim i Żywieckim wynosiło $0,40 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1} \text{ s.m.}$ i było

wyższe niż w badaniach Zwolińskiego (2003) – $0,25 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1} \text{ s.m.}$, realizowanych na obszarze 4 nadleśnictw w Beskidzie Śląskim. U jodły zawartość kadmu była na niższym poziomie niż u świerka ($0,26 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1} \text{ s.m.}$), lecz nie różniła się statystycznie. Porównując uzyskane wartości z danymi ICP Forests (tabela 34, str. 154) można uznać zawartość tego pierwiastka za podwyższoną. Burton i Morgan (1983) stwierdzili, że kadm w igłach świerka (*Picea sitchensis*) wykazuje efekty toksyczne na poziomie ($4,8 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1} \text{ s.m.}$). Z kolei Kabata-Pendias i Pendias (1992) uznają, że zawartość kadmu w organizmach roślinnych jest toksyczna na wyższym poziomie - powyżej $5,0 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1} \text{ s.m.}$ U obydwu gatunków, na żadnej z wybranych powierzchni nie stwierdzono wyższych wartości od przytoczonych wartości progowych dla tego pierwiastka.



Wykres 35

Zawartość kadmu w igłach świerków (rocznik bieżący) na stanowiskach Salmopol i Wilczy Potok. Rok 1993 i 2002 – Staszewski i wsp. (2008), 2017 rok – badania prezentowane w niniejszej pracy.

Zawartość miedzi w igłach świerków ($4,67$ i $5,10 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1} \text{ s.m.}$ odpowiednio w Beskidzie Śląskim i Żywieckim) była na wyższym poziomie niż wartości uzyskane przez innych autorów, którzy badali zawartość tego pierwiastka w świerczynach beskidzkich ($2,49 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1} \text{ s.m.}$ – Zwoliński 2003, $1,45 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1} \text{ s.m.}$ – Kandziora i wsp. 2009). Uzyskane wyniki były większe od średniej zawartości tego pierwiastka w polskich parkach narodowych ($4,19 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1} \text{ s.m.}$). U jodły zawartość miedzi w igłach ($5,2$ i $6,0 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1} \text{ s.m.}$ odpowiednio w Beskidzie Śląskim i Żywieckim) była na wyższym poziomie niż na stanowiskach w Górach Izerskich ($\sim 3,5 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1} \text{ s.m.}$) czy w Pirenejach ($3,7 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1} \text{ s.m.}$). Uzyskane wartości miedzi w igłach jodły w Beskidzie Żywieckim były również nieznacznie wyższe od wartości progowej ICP Forests ($5,89 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1} \text{ s.m.}$) (2017).

Zöttl (1990) za naturalną zawartość miedzi w igłach świerka uznał wartości

w zakresie od 2 do 12 mg·kg⁻¹ s.m. Według Burtona i wsp. (1983) miedź wykazuje toksyczne efekty w igłach świerka (*Picea sitchensis*) na poziomie 88 mg·kg⁻¹ s.m. Kabata-Pendias i Pendias (1992) uznali zawartość miedzi za toksyczną dla roślin jeżeli jej stężenie w tkankach jest większe od 30 mg·kg⁻¹ s.m. Można więc uznać uzyskane wartości miedzi w igłach obydwu gatunków w Beskidzie Śląskim i Żywieckim są wartościami typowymi i nie powinny mieć negatywnego wpływu na kondycję zdrowotną badanych drzewostanów.

Burton i wsp. (1983) eksperymentalnie ustalili minimalne wartości krytyczne niektórych metali ciężkich, powyżej których dało się zauważyć negatywny wpływ na procesy fizjologiczne, w igłach świerka sitkajskiego (*Picea sitchensis*). Dla niklu ustalona wartość wynosiła 5,8 mg·kg⁻¹ s.m. Średnia zawartość tego pierwiastka w igłach świerków w Beskidzie Śląskim i Żywieckim była na niższym poziomie (4,0 i 4,1 mg·kg⁻¹ s.m.), Szymura (2009) u jodeł rosnących na Wzgórzach Trzebnickich stwierdził zbliżone do uzyskanej w niniejszej pracy wartości niklu w igłach *Abies alba*. Wydaje się zatem, że zawartość tego pierwiastka jest na bezpiecznym poziomie.

Rośliny różnią się wrażliwością na działanie arsenu (Meharg i wsp. 1994, Martins i wsp. 2020). Gatunki pochodzące z terenów nieskażonych zazwyczaj akumulują ten pierwiastek w zakresie od 0,2 do 0,4 mg·kg⁻¹ s.m. (Cullen i Reimer 1989). Jak podaje Allevato i wsp. (2019), ze względu na względnie niską dostępność arsenu w glebie, jego stężenia w tkankach roślinnych są również niskie i mieszczą się w zakresie od mniej niż 0,01 mg do około 5 mg·kg⁻¹ s.m. w przeliczeniu na suchą masę. Autor ten wskazuje także, że na niektórych obszarach dotkniętych działaniami antropogenicznymi stężenie arsenu może znacznie przekroczyć powyższy zakres i wynieść nawet 21,3 mg·kg⁻¹. Zarówno u jodły jak i u świerka stwierdzono niższą od 0,2 mg·kg⁻¹ s.m. zawartość arsenu w igłach (wykres 32f, str.120). Nie stwierdzono również istotnych statystycznie różnic w zawartości tego pierwiastka w igłach między omawianymi gatunkami. U świerka zawartość arsenu w igłach mieściła się w granicach od 0,05 do 0,21 mg·kg⁻¹ s.m. (średnio 0,10 mg·kg⁻¹ s.m. w obydwu częściach Beskidów). Jednak w badaniach prowadzonych w Alpach oraz na terenach przedalpejskich w Szwajcarii oraz Niemczech (Wytttenbach i wsp. 1997), oddalonych od szlaków komunikacyjnych i wsi, zawartość arsenu w igłach świerków była na niższym poziomie (0,005 i 0,017 mg·kg⁻¹ s.m.) (tabela 35, str. 155). Trudno jednak powiedzieć, czy antropopresja miała wpływ na prezentowane w niniejszej pracy wyniki związane z zawartością arsenu w igłach. W badaniach Kuehnelt i wsp. (2000) zawartość arsenu w jednorocznych igłach świerków rosnących w pobliżu huty

arsenu w Austrii wynosiła $0,91 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ s.m.}$ Zatem można stwierdzić, że uzyskane wyniki raczej charakteryzują tereny niezanieczyszczone. Dla porównania, zawartość arsenu w igłach i gałązkach drzew znajdujących się w lasach na wschodzie Płaskowyżu Tybetańskiego była podobna do uzyskanej w niniejszej pracy i wynosiła $>0,11$ i $>0,33 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ s.m.}$ (Tang i wsp. 2015).

Podsumowując można powiedzieć, na podstawie zawartości pierwiastków metalicznych i półmetalicznych u gatunków badanych na innych stanowiskach (tabele: 34- 37) oraz porównania z typowymi wartościami dla organizmów roślinnych (Kabata-Pendias 2011) (tabela 33), że zawartość metali ciężkich u jodły pospolitej (*Abies alba*) i świerka pospolitego (*Picea abies*) w Beskidzie Śląskim i Żywieckim jest na poziomie niepowodującym negatywnych skutków fizjologicznych.

Tabela 33

Porównanie zawartości metali ciężkich i arsenu w igłach na badanym obszarze z wartościami typowymi w tkankach roślin (Kabata-Pendias 2011). Ze względu na brak istotnych różnic w zawartości metali ciężkich w igłach wybranych gatunków między badanymi częściami Beskidów przedstawiono wartości średnią dla Beskidu Śląskiego i Beskidu Żywieckiego.

	Zawartość w liściu [$\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ s. m.]					
	Zn	Cu	Pb	Cd	Ni	As
Wartości typowe dla roślin						
Deficyt ^a	10-20	2-5			<0,5	
Zawartość normalna	27-150	5-30	5-10	0,05-0,2	0,1-5,0	1,0-1,7
Stężenie toksyczne	100-400	20-100	30-300	5-30	10-100	5-20
Beskid Śląski i Żywiecki						
Jodła (<i>Abies alba</i>)	32,3	5,58	0,38	0,26	2,92	0,14
Świerk (<i>Picea abies</i>)	35,3	4,89	0,51	0,39	4,07	0,11

^a Liu i wsp. (2011).

Tabela 34

Wartości graniczne wyliczone dla igieł bieżącego rocznika jodły oraz świerka uzyskane dla 767 powierzchni monitoringowych drugiego stopnia (ICP Forests 2017a). L - percentyl 5%, H - percentyl 95%.

		Zawartość w igłach [$\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ s. m.]			
		Zn	Cu	Pb	Cd
Jodła (<i>Abies alba</i>)	L	22	2,31		0,05
	H	45	5,89		
Świerk (<i>Picea abies</i>)	L	16	1,41		
	H	47	5,94	2,92	0,23

Tabela 35

Zawartość cynku, miedzi i ołowiu [$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s.m.] w igłach świerka (*Picea abies*) (rocznik bieżący).

Pier.	Lokalizacja	Rok poboru prób	Zawartość w igłach, średnia (zakres) [$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s.m.]	Źródło
Zn	Beskid Śląski	1999 - 2001	19,4 (11,0 - 28,2)	Zwoliński (2003) ^a
		2005	21,1 (15,7 - 25,2)	Kandziora i wsp. (2009) ^b
	Beskid Śląski	2017	35,5 (27,7 - 37,9)	Niniejsza praca
	Beskid Żywiecki		35,1 (27,8 - 39,9)	
	Szwecja (Skania)	1970	54,3 (27,0 - 89,0)	Nilsson (1972)
	Tatrzański PN	2002	25,9	Staszewski i wsp. (2012b)
	Parki narodowe	2004	31,5 (9,4 - 47,2)	Staszewski i wsp. (2012a) ^c
	Małe Pieniny	2005	30,0 (12,5 - 43,5)	Panek i Szczepańska (2005)
Cu	Beskid Śląski	1999 - 2001	2,49 (2,0 - 3,4)	Zwoliński (2003) ^a
		2005	1,45 (1,29 - 1,75)	Kandziora i wsp. (2009) ^b
	Beskid Śląski	2017	4,67 (3,77 - 5,4)	Niniejsza praca
	Beskid Żywiecki		5,10 (4,64 - 5,6)	
	Tatrzański PN	2002	4,84	Staszewski i wsp. (2012b)
	Szwecja (Skania)	1970	2,60 (1,6 - 3,5)	Nilsson (1972)
	Parki narodowe	2004	4,19 (1,38 - 5,35)	Staszewski i wsp. (2012a) ^c
Pb	Beskid Śląski	1993	2,46 i 3,42	Staszewski i wsp. (2008) ^d
		1999 - 2001	2,34 (1,90 - 2,50)	Zwoliński (2003) ^a
		2002	1,61 i 3,21	Staszewski i wsp. (2008) ^a
		2005	0,46 (0,32 - 0,54)	Kandziora i wsp. (2009) ^c
	Beskid Śląski	2017	0,50 (0,24 - 0,73)	Niniejsza praca
	Beskid Żywiecki		0,50 (0,01 - 1,06)	
	Szwecja (Skania)	1970	2,10 (0,8 - 3,0)	Nilsson (1972)
	Tatrzański PN	2002	0,65	Staszewski i wsp. (2012b)
	Parki narodowe	2004	1,73 (0,33 - 6,99)	Staszewski i wsp. (2012a) ^c
	Małe Pieniny	2005	1,3 (1,0 - 2,0)	Panek i Szczepańska (2005)

^a 15 powierzchni na terenie nadleśnictw: Wisła, Ustroń, Bielsko Biała i Węgierska Górka

^b Rejon: Baraniej Góry, Czantorii i Równicy

^c 23 polskie parki narodowe

^d Stanowisko w Szczyrku (pow. Salmopol) i w Brennej (pow. Wilczy Potok)

Tabela 36

Zawartość niklu, arsenu i kadmu [$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s.m.] w igłach świerka (*Picea abies*) (rocznik bieżący).

Pier.	Lokalizacja	Rok poboru prób	Zawartość w igłach, średnia (zakres) [$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s.m.]	Źródło
Ni	Beskid Śląski	2017	4,0 (1,98 - 6,46)	Niniejsza praca
	Beskid Żywiecki		4,1 (2,63 - 5,53)	
	Szwecja (Skania)	1970	1,5 (1,2 - 2,0)	Nilsson (1972)
As	Beskid Śląski	2017	0,10 (0,08 - 0,14)	Niniejsza praca
	Beskid Żywiecki		0,10 (0,05 - 0,21)	
	Alpy	1997	0,005 (0,005 - 0,006)	Wyttenbach i wsp. (1997)
	St. przedalpejskie		0,017 (0,009 - 0,022)	
Cd	Beskid Śląski	1993	0,22 i 0,30	Staszewski i wsp. (2008) ^a
		1999 - 2001	0,25 (0,09 - 0,46)	Zwoliński (2003) ^b
		2002	0,10 i 0,16	Staszewski i wsp. (2008) ^a
		2005	0,52 (0,27 - 0,76)	Kandziora i wsp. (2009) ^c
	Beskid Śląski	2017	0,40 (0,18 - 0,57)	Niniejsza praca
	Beskid Żywiecki		0,40 (0,05 - 0,71)	
	Tatrzański PN	2002	0,11	Staszewski i wsp. (2012b)
	Parki narodowe	2004	0,18 (0,05 - 0,66)	Staszewski i wsp. (2012a) ^d
	Małe Pieniny	2005	0,07(<0,01 - 0,10)	Panek i Szczepańska (2005)

^a Stanowisko w Szczyrku (pow. Salmopol) i w Brennej (pow. Wilczy Potok)

^b 15 powierzchni na terenie nadleśnictw: Wisła, Ustroń, Bielsko Biała i Węgierska Górka

^c Rejon: Baraniej Góry, Czantorii i Równicy

^d 23 polskie parki narodowe

Tabela 37Zawartość metali ciężkich [mg·kg⁻¹ s.m.] w igłach jodły (*Abies alba*) (rocznik bieżący).

Pier.	Lokalizacja	Rok poboru prób	Zawartość w igłach Średnia (zakres) [mg·kg ⁻¹ s.m.]	Źródło
Zn	Gorce	1994	57,0 i 51,0	Niemtór (1997) ^a
	Góry Izerskie	2002	22,0 i 38,0	Hawryś i wsp.(2004) ^b
	Wzg.Trzebnickie	2003	35,0 i 30,9	Szymura (2009) ^c
	Wogezy	2007	28,4	Gandois i wsp. (2010) ^d
	Pireneje	2008	43,8	Gandois i Probst (2012) ^e
	Góry Choczańskie	2017	94,0	Grešíková i Janiga (2017) ^f
	Beskid Śląski	2017	30,7 (24,8 - 39,3)	Niniejsza praca
	Beskid Żywiecki		33,9 (29,7 - 40,1)	
Cu	Góry Izerskie	2002	3,0 i 4,0	Hawryś i wsp.(2004) ^b
	Wogezy	2007	2,76	Gandois i wsp. (2010) ^d
	Pireneje	2008	3,7	Gandois i Probst (2012) ^e
	Beskid Śląski	2017	5,2 (4,57 - 6,62)	Niniejsza praca
	Beskid Żywiecki		6,0 (4,79 - 7,57)	
Ni	Wzg.Trzebnickie	2003	2,97 i 2,90	Szymura (2009) ^c
	Wogezy	2007	2,75	Gandois i wsp. (2010) ^d
	Pireneje	2008	4,9	Gandois i Probst (2012) ^e
	Beskid Śląski	2017	2,7 (1,66 - 3,46)	Niniejsza praca
	Beskid Żywiecki		3,1 (2,06 - 4,62)	
Pb	Gorce	1994	nie wykryto	Niemtór (1997) ^a
	Góry Izerskie	2002	3,0 i 3,0	Hawryś i wsp.(2004) ^b
	Wzg.Trzebnickie	2003	9,8 i 10,0	Szymura (2009) ^c
	Wogezy	2007	0,33	Gandois i wsp. (2010) ^d
	Pireneje	2008	0,23	Gandois i Probst (2012) ^e
	Góry Choczańskie	2017	12,0	Grešíková i Janiga (2017) ^f
	Beskid Śląski	2017	0,40 (0,01 - 0,84)	Niniejsza praca
	Beskid Żywiecki		0,40 (0,21 - 0,64)	
Cd	Góry Izerskie	2002	0,40 i 0,30	Hawryś i wsp.(2004) ^b
	Wzg.Trzebnickie	2003	1,02 i 2,17	Szymura (2009) ^c
	Wogezy	2007	0,08	Gandois i wsp. (2010) ^d
	Pireneje	2008	0,18	Gandois i Probst (2012) ^e
	Beskid Śląski	2017	0,31 (0,11 - 0,81)	Niniejsza praca
	Beskid Żywiecki		0,30 (0,18 - 0,65)	

^a Wysokości odpowiednio 825 i 1055 m.n.p.m.^b Las Mieszany Górski (700 m.n.p.m.) i Bór Górski (960 m.n.p.m.)^c Rezerваты „Jodłowice” i „Gola”^d 70-letni drzewostan jodłowy (400 m.n.p.m.) (Powierzchnia należąca do sieci RENECOFOR).^e 100-letni drzewostan jodłowy (950 m.n.p.m.)^f Wielki Chocz i rejon Czarnego Wagu

7 Podsumowanie i wnioski

W pracy wykazano, że na badanym obszarze występują różnice w składzie zanieczyszczeń powietrza zatrzymanych przez igły 6- i 12-miesięczne jodły pospolitej (*Abies alba*) i świerka pospolitego (*Picea abies*) rosnących w lasach Beskidu Śląskiego i Beskidu Żywieckiego.

W przypadku igieł 6-miesięcznych, u obydwu gatunków, stwierdzono większy udział lekkich WWA (2- i 3-pierscieniowych) w stosunku do igieł 12-miesięcznych. W przypadku igieł 12-miesięcznych odnotowano większy udział 4-, 5- i 6-pierscieniowych WWA. Zarówno u jodły, jak i świerka stwierdzono większą zawartość niklu w stosunku do arsenu i kadmu w igłach 12-miesięcznych. U igieł 6-miesięcznych zawartość tych pierwiastków była na zbliżonym poziomie.

Na podstawie przeprowadzonych analiz wykazano, że jedną z przyczyn zróżnicowania zawartości wybranych zanieczyszczeń atmosferycznych zatrzymanych przez igły jodły pospolitej (*Abies alba*) i świerka pospolitego (*Picea abies*) mogą być emisje pochodzące ze źródeł lokalnych.

Depozycja WWA w igłach badanych gatunków:

- Ilość WWA docierająca do lasów beskidzkich oszacowana przy pomocy igieł wybranych gatunków - jodły pospolitej (*Abies alba*) oraz świerka pospolitego (*Picea abies*) jest charakterystyczna dla terenów o niskim stopniu obciążenia przez wymienione zanieczyszczenia.
- Stwierdzono większą całkowitą depozycję 15 WWA w 6- i 12-miesięcznych igłach świerków rosnących na powierzchniach w Beskidzie Śląskim w porównaniu do Beskidu Żywieckiego. U jodły odnotowano statystycznie większą zawartość 15 WWA w igłach 6-miesięcznych zbieranych w Beskidzie Śląskim w porównaniu do Beskidu Żywieckiego. Wskazuje to, że rejon Beskidu Śląskiego mógł być poddawany większej antropopresji w stosunku do Beskidu Żywieckiego. Należy podkreślić jednak zróżnicowanie zawartości 15 WWA w igłach w obrębie powierzchni znajdujących się na każdym z badanych obszarów, na co przypuszczalnie miała wpływ emisje o charakterze lokalnym.

- Stwierdzono zależność pomiędzy ilością lokalnych źródeł emisji (zabudowań i dróg) oraz ich odległością od powierzchni badawczych zlokalizowanych w lasach Beskidu Śląskiego i Beskidu Żywieckiego a zawartością WWA zatrzymanych przez igły badanych gatunków.
- Przeważającą pulę WWA deponowanych w młodych – 6-miesięcznych igłach jodeł oraz świerków w Beskidzie Śląskim i Żywieckim stanowiły lekkie związki 2- i 3-pierścieniowe, które występują w atmosferze głównie w postaci gazowej. Ich udział był mniejszy w igłach 12-miesięcznych, u których prawdopodobnie ze względu na emisje o antropogenicznym charakterze w okresie jesienno-zimowym wzrosła zawartość WWA 4-, 5- i 6-pierścieniowych.
- Na podstawie analiz wybranych współczynników ($\text{Flt}/\text{Flt}+\text{Pyr}$, $\text{Ant}/(\text{Ant}+\text{Phen})$ i $\sum\text{COMB}/\sum\text{WWA}$) wykonanych dla igieł 6- i 12-miesięcznych stwierdzono, że w okresie jesienno-zimowym wzrósł udział emisji WWA pochodzenia pirogenicznego za co prawdopodobne odpowiadają emise związane ze spalaniem węgla oraz drewna w domowych piecach grzewczych na badanym obszarze.
- Zawartość benzo(a)pirenu (BaP) w igłach świerków rosnących w Beskidzie Śląskim i Żywieckim oraz potencjał kancerogeny były niższe niż na powierzchniach odniesienia, co wskazuje na niewielki dopływ WWA o charakterze kancerogennym do ekosystemów leśnych w Beskidach.

Zawartość pyłów i metali ciężkich w pyłach:

- Ilość zatrzymanych zanieczyszczeń pyłowych przez igły świerków w Beskidzie Śląskim na powierzchniach „Salmopol” i „Wilczy Potok” nieznacznie wzrosła w stosunku do końca lat 90-tych. Ilość zatrzymywanego przez igły kadmu i ołowiu w pyłach uległa zmniejszeniu, co wskazuje na spadek emisji wymienionych pierwiastków do środowiska atmosferycznego w otaczających rejonach przemysłowych.
- Zawartości kadmu i ołowiu zatrzymanego przez igły świerków w lasach Beskidu Śląskiego i Żywieckiego były niższe niż wartości otrzymane dla porównywanych ekosystemów leśnych (parków narodowych) jakie uzyskali inni autorzy pod koniec lat 90-tych, w okresie większej ich emisji do atmosfery.

Również zawartość wspomnianych metali ciężkich zatrzymywanych w igłach świerczyn beskidzkich była na wyrażnie mniejszym poziomie niż w Katowicach, czy Wiśle. Wskazuje to na niewielki dopływ kadmu i ołowiu do ekosystemów leśnych w Beskidzie Śląskim i Żywieckim.

- Stwierdzono zależność pomiędzy ilością lokalnych źródeł emisji (zabudowań i dróg) oraz ich odległością od powierzchni badawczych zlokalizowanych w lasach Beskidu Śląskiego i Beskidu Żywieckiego a zawartością metali ciężkich (ołowiu, cynku i niklu) w pyłach zatrzymanych przez igły badanych gatunków.

Porównanie depozycji zanieczyszczeń między jodłą a świerkiem:

- Stwierdzono, że jodła pospolita (*Abies alba*) kumuluje większą zawartość związków z grupy WWA w igłach oraz zanieczyszczeń pyłowych w porównaniu do świerka pospolitego (*Picea abies*). Prawdopodobnie związane jest to z większą zawartością wosków epikutylarnych lub kształtem igieł.

Zawartość metali ciężkich w igłach jodły oraz świerka:

- Stwierdzono zbliżoną zawartość metali ciężkich (Zn, Pb, Cu, Cd, Ni i As) w igłach u obydwu gatunków.
- Zarówno u jodły, jak i u świerka zawartość oznaczanych metali ciężkich w aparacie asymilacyjnym cechowała się następującą zależnością: Zn>Cu>Ni>Pb>Cd>As.
- Otrzymane zawartości metali ciężkich nie powinny negatywnie wpływać na kondycję zdrowotną jodeł oraz świerków rosnących w Beskidzie Śląskim i Żywieckim.

8 Literatura

- Abdel-Shafy H. I, Mansour M. S. M. (2016). A review on polycyclic aromatic hydrocarbons: Source, environmental impact, effect on human health and remediation. Egypt. J. Pet. 25: 107–123.
<https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2015.03.011>
- Aboal J. R., Fernández J. A., Carballeira A. (2004). Oak leaves and pine needles as biomonitors of airborne trace elements pollution. Environ. Exp. Bot. 51(3): 215–225. <https://doi.org/10.1016/j.envexpbot.2003.11.003>
- Achten C., Andersson J. T. (2015). Overview of polycyclic aromatic compounds (PAC). Polycycl Aromat Compd 35(2-4): 177–186.
<https://doi.org/10.1080/10406638.2014.994071>
- Adamiec E., Jarosz-Krzemińska E., Wieszala R. (2016). Heavy metals from non-exhaust vehicle emissions in urban and motorway road dusts. Environ. Monit. Assess. 188(6): 369. <https://doi.org/10.1007/s10661-016-5377-1>
- Ahammed G. J., Yuan H. L., Ogwen O. J., Zhou Y. H., Xia X. J., Mao W. H., Shi K., Yu J. Q. (2012). Brassinosteroid alleviates phenanthrene and pyrene phytotoxicity by increasing detoxification activity and photosynthesis in tomato. Chemosphere 86(5): 546–555. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2011.10.038>
- Alahabadi A., Ehrampoush M. H., Miri M., Aval H. E., Yousefzadeh S., Ghaffari H. R., Nikoonahad A. (2017). A comparative study on capability of different tree species in accumulating heavy metals from soil and ambient air. Chemosphere 172: 459–467. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.01.045>
- Alaqouri H. A. A., Genc C. O., Aricak B., Kuzmina N., Menshikov S., Cetin M. (2020). The possibility of using Scots pine needles as biomonitor in determination of heavy metal accumulation. Environ. Sci. Pollut. Res. 27: 20273–20280.
<https://doi.org/10.1007/s11356-020-08449-1>
- Allevato E., Stazi S. R., Marabottini R., D'Annibale A. (2019). Mechanisms of arsenic assimilation by plants and countermeasures to attenuate its accumulation in crops other than rice. Ecotoxicol. Environ. Saf. 185: 109701.
<https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2019.109701>
- Anawar H. M., Garcia-Sanchez A., Murciego A., Buyolo T. (2006). Exposure and bioavailability of arsenic in contaminated soils from the La Parrilla mine, Spain. Environ Geol 50:170–179. <https://doi.org/10.1007/s00254-006-0196-2>
- Ares A., Aboal J. R., Fernández J. A., Real C., Carballeira A. (2009). Use of the terrestrial moss *Pseudoscleropodium purum* to detect sources of small scale contamination by PAHs. Atmos. Environ. 43(34): 5501–5509.
<https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2009.07.005>

- Arndt U., Nobel W., Schweizer B. (1987). *Bioindikatoren Möglichkeiten. Grenzen und neue Erkenntnisse*. Ulmer Verlag, Stuttgart
- Baczewska A. H., Dmuchowski W., Gworek B., Dąbrowski P., Brągoszewska P. (2016). Porównanie metod bioindykacyjnych w ocenie stopnia zanieczyszczenia środowiska metalami ciężkimi w Warszawie. *Przemysł Chemiczny* 95(3): 334–338. <https://doi.org/10.15199/62.2016.3.1>
- Bai C., Reilly C. C., Wood B. W. (2006). Nickel deficiency disrupts metabolism of ureides, amino acids, and organic acids of young pecan foliage. *Plant Physiol.* 140: 433–443. <https://doi.org/10.1104/pp.105.072983>
- Bakker M. I., Tolls J., Kollöffel C. (2001). Deposition of atmospheric semivolatile compounds to vegetation. In: Lipnick R. L., Hermens J. L. M., Jones K. C., Muir, D. C. G. (red.), *Persistent, Bioaccumulative and Toxic Chemicals I - Fate and Exposure*. ACS Symposium Series 772, American Chemical Society, Washington, DC: 218–236
- Bakker M. I., Vorenhout M., Sijm D. T. H. M., Kollöffel C. (1999) Dry deposition of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons in three *Plantago* species. *Environ. Toxicol. Chem.* 18(10): 2289–2294. <https://doi.org/10.1002/etc.5620181025>
- Balmer J. E., Hung H., Yu Y., Letcher R. J., Muir D. C. (2019). Sources and environmental fate of pyrogenic polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the Arctic. *Emerg Contam* 5: 128–142. <https://doi.org/10.1016/j.emcon.2019.04.002>
- Barančíková G., Madaras M., Rybár O. (2004). Crop contamination by selected trace elements. *J. Soil Sediment.* 4: 37–42. <https://doi.org/10.1007/BF02990827>
- Bartkowski K., Lewandowska A. U., Gaffke J., Bolalek J. (2016). The contamination of bottom sediments in the Southern Baltic with polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). *Ecocycles* 2(1): 3–8. <http://dx.doi.org/10.19040/ecocycles.v2i1.45>
- Bartocha K., Patrzykowski P., Wojtasik A., Czechowski D., Henel K., Pukowski J., Krause R., Żurowska E., Okoń-Oleś D. (2008). *Parki Krajobrazowe województwa śląskiego. [w:] Stan środowiska w województwie śląskim w 2007 roku. Biblioteka Monitoringu Środowiska, Wojewódzki Inspektorat Ochrony Środowiska w Katowicach*
- Belis C. A., Offenthaler I., Weiss P. (2011). Semivolatiles in the Forest Environment: The Case of PAHs. [w:] Schröder P., Collins C. (red.) *Organic Xenobiotics and Plants. Plant Ecophysiology* 8. Springer, Dordrecht. https://doi.org/10.1007/978-90-481-9852-8_3
- Böhme F., Welsch-Pausch K., McLachlan M. S. (1999). Uptake of Airborne Semivolatile Organic Compounds in Agricultural Plants: Field Measurements of Interspecies Variability. *Environ Sci Technol* 33(11): 1805–1813. <https://doi.org/10.1021/es980832l>

- Bonda-Ostaszewska E. (2014). Pomiar biokoncentracji zanieczyszczeń w ocenie skażenia środowiska, narażenia organizmów oraz prognozowaniu ekologicznych efektów zanieczyszczeń. *Ekon. Śr.* 2(49): 288–287
- Bonde J.P., Joffe M., Apostoli P. (2002) Sperm count and chromatin structure in men exposed to inorganic lead: lowest adverse effect levels. *Occup Environ Med* 59(4): 234–242. <https://doi.org/10.1136/oem.59.4.234>
- Boominathan R., Doran P.M. (2002). Ni-induced oxidative stress in roots of the Ni hyperaccumulator, *Alyssum bertolonii*. *New Phytol.* 156: 205–215. <https://doi.org/10.1046/j.1469-8137.2002.00506.x>
- Borgulat A. (2017). Ekofizjologiczne różnicowanie wybranych populacji *Vaccinium vitis-idaea* (L.) oraz *Vaccinium myrtillus* (L.) w strefie oddziaływania emisji przemysłowych. Praca doktorska. Uniwersytet Śląski. Katowice., https://rebus.us.edu.pl/bitstream/20.500.12128/5791/1/Borgulat_Ekofizjologiczne_zroznicowanie_wybranych_populacji_Vaccinium_vitis_idaea.pdf [dostęp 4 październik 2019]
- Borgulat J., Staszewski T. (2018). Fate of PAHs in the vicinity of aluminum smelter, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 25: 26103–26113. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-2648-0>
- Borgulat J., Staszewski T., Łukasik W. (2018). Monitoring of PAHs in the natural protected areas in non-heating season using Norway spruce (*Picea abies* (L.) Karst) needles, *E3S Web Conf.* 28: 01004. <https://doi.org/10.1051/e3sconf/20182801004>
- Borska L., Andrys C., Krejsek J., Palicka V., Chmelarova M., Hamakova K., Kremlacek J., Borsky P., Fiala Z. (2014). Serum level of antibody against benzo [a] pyrene-7, 8-diol-9, 10-epoxide-DNA adducts in people dermally exposed to PAHs. *J. Immunol. Res.* 2014. <https://doi.org/10.1155/2014/834389>
- Brang P. (2001). Resistance and elasticity: promising concepts for the management of protection forests in the European Alps. *For. Ecol. Manag.* 145: 107–119. [https://doi.org/10.1016/S0378-1127\(00\)00578-8](https://doi.org/10.1016/S0378-1127(00)00578-8)
- Bravin M. N., Martí A. L., Clairotte M., Hinsinger P. (2009). Rhizosphere alkalisation — a major driver of copper bioavailability over a broad pH range in an acidic, copper-contaminated soil. *Plant and Soil* 318(1): 257–268. <https://doi.org/10.1007/s11104-008-9835-6>
- Brorström-Lundén E., Löfgren C. (1998). Atmospheric fluxes of persistent semivolatile organic pollutants to a forest ecological system at the Swedish west coast and accumulation in spruce needles. *Environ. Pollut.* 102: 139–149. [https://doi.org/10.1016/S0269-7491\(98\)00081-5](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(98)00081-5)
- Burton K. W., Morgan E., Roig A. (1983). The influence of heavy metals upon the growth of sitka-spruce in South Wales Forests I. Upper critical and foliar concentrations. *Plant Soil* 73(3): 327–336. <https://doi.org/10.1007/BF02184309>

- Calvo A. I., Alves C., Castro A., Pont V., Vicente A. M., Fraile R. (2013). Research on aerosol sources and chemical composition: Past, current and emerging issues. *Atmospheric Research*, 120-121: 1–28.
<https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2012.09.021>
- Cao R., Zhang H., Geng N., Fu Q., Teng M., Zou L., Gao Y., Chen J. (2018). Diurnal variations of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) during three sequent winter haze episodes in Beijing, China. *Sci. Total Environ.* 625: 1486–1493. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.12.335>
- Cape J. N. (1983). Contact angles of water droplets on needles of Scots pine (*Pinus sylvestris*) growing in polluted atmospheres. *New Phytologist* 93(2): 293–299.
<https://doi.org/10.1111/j.1469-8137.1983.tb03432.x>
- Cape J. N., Paterson I. S., Wolfenden J. (1989). Regional variation in surface properties of Norway spruce and scots pine needles in relation to forest decline. *Environ. Pollut.* 58(4): 325–342. [https://doi.org/10.1016/0269-7491\(89\)90143-7](https://doi.org/10.1016/0269-7491(89)90143-7)
- Carbonell-Barrachina A.A., Aarabi M.A., Delaune R.D., Gambrell R.P., Patrick W.H. (1998). The influence of arsenic chemical form and concentration on *Spartina patens* and *Spartina alterniflora* growth and tissue arsenic concentration. *Plant Soil* 198: 33–43. <https://doi.org/10.1023/A:1004285625998>
- Carver A., Gallicchio V. S. (2017). Heavy Metals and Cancer. [w:] Atroschi F. (red.) *Cancer Causing Substances*. IntechOpen, London.
<https://doi.org/10.5772/intechopen.70348>
- Čater M., Diaci J. (2017). Divergent response of European beech, silver fir and Norway spruce advance regeneration to increased light levels following natural disturbance. *For. Ecol. Manag.* 399: 206–212. <https://doi.org/10.1016/j.foreco.2017.05.042>
- Ceburnis D., Steinnes E. (2000). Conifer needles as biomonitors of atmospheric heavy metal deposition: comparison with mosses and precipitation, role of the canopy. *Atmos Environ* 34: 4265–4271. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(00\)00213-2](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(00)00213-2)
- Chaignon V., Di Malta D., Hinsinger P. (2002). Fe-deficiency increases Cu acquisition by wheat cropped in a Cu-contaminated vineyard soil. *New Phytol.* 154(1): 121–130. <https://doi.org/10.1046/j.1469-8137.2002.00349.x>
- Chaturvedi R. K., Prasad S., Rana S., Obaidullah S. M., Pandey V., Singh H. (2013). Effect of dust load on the leaf attributes of the tree species growing along the roadside. *Environ. Monit. Assess.* 185(1): 383–391.
<https://doi.org/10.1007/s10661-012-2560-x>
- Chaudhary I. J., Rathore D. (2019). Dust pollution: Its removal and effect on foliage physiology of urban trees. *Sustain. Cities Soc.* 51: 101696.
<https://doi.org/10.1016/j.scs.2019.101696>

- Chen F., Ding M., Castranova V., Shi X. L. (2001). Carcinogenic metals and NF-kappa B activation. *Mol Cell Biochem* 222(1-2): 159–71. https://doi.org/10.1007/978-1-4615-0793-2_19
- Chłopecka A., Adriano D. C. (1997). Influence of zeolite, apatite and Fe-oxide on Cd and Pb uptake by crops. *Sci. Total Environ.* 207: 195–206. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(97\)00268-4](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(97)00268-4)
- Choi Y. E., Harada E. (2005). Roles of calcium and cadmium on Cd-containing intra and extracellular formation of Ca crystals in tobacco. *J. Plant Biol.* 48: 113–119. <https://doi.org/10.1007/BF03030570>
- Chuan M. C., Shu G. Y., Liu J. C. (1996). Solubility of heavy metals in a contaminated soil: Effects of redox potential and pH. *Water Air Soil Pollut* 90: 543–556. <https://doi.org/10.1007/BF00282668>
- Ciepał R. (1992). Przenikanie S, Pd, Cd, Zn, Cu i Fe do biomasy oraz gleby ekosystemu leśnego na przykładzie wschodniej części woj. Katowickiego. Znaczenie bioindykacyjne. *Prace Naukowe Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach*
- Cindoruk S. S., Sakin A. E., Tasdemir Y. (2020). Levels of persistent organic pollutants in pine tree components and ambient air. *Environ. Pollut.* 256: 113418. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.113418>
- Claxton L. D. (2015). The history, genotoxicity, and carcinogenicity of carbon-based fuels and their emissions. Part 3: diesel and gasoline. *Mutat Res Rev Mutat Res.* 763: 30–85. <https://doi.org/10.1016/j.mrrev.2014.09.002>
- Collins C., Fryer M., Grosso A. (2006). Plant uptake of non-ionic organic chemicals. *Environ. Sci. Technol.* 40(1): 45–52. <https://doi.org/10.1021/es0508166>
- Cullen W. R., Reimer K. J. (1989). Arsenic speciation in the environment. *Chem Rev* 89(4): 713–764. <https://doi.org/10.1021/cr00094a002>
- De La Torre- Roche R. J., Lee W., Campos- Díaz S. I. (2009). Soil-borne polycyclic aromatic hydrocarbons in El Paso, Texas: analysis of a potential problem in the United States/Mexico border region. *J. Hazard. Mater.* 163: 946–958. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.07.089>
- De Nicola F., Lancellotti C., Prati M. V., Maisto G., Alfani A. (2011). Biomonitoring of PAHs by using *Quercus ilex* leaves: source diagnostic and toxicity assessment. *Atmos. Environ.* 45(7): 1428–1433. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2010.12.022>
- De Nicola F., Maisto G., Prati M. V., Alfani A. (2005). Temporal variations in PAH concentrations in *Quercus ilex* L. (holm oak) leaves in an urban area. *Chemosphere* 61: 432–440. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2005.01.082>
- Degórska A. (2007). Kompleksowa analiza stężeń związków zakwaszających w powietrzu i opadach oraz ich depozycji na stacjach EMEP w Polsce. *Praca*

doktorska. Instytut Ochrony Środowiska. Warszawa/Wrocław.
https://dbc.wroc.pl/Content/2016/PDF/Degorska_Kompleksowa_PhD.pdf [dostęp 4 październik 2019]

- Del Vento S., Dachs J. (2007). Atmospheric occurrence and deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons in the northeast tropical and subtropical Atlantic Ocean. *Environ. Sci. Technol.* 41(16): 5608–5613. <https://doi.org/10.1021/es0707660>
- Dheri G. S., Singh Brar M., Malhi S. S. (2007). Influence of phosphorus application on growth and cadmium uptake of spinach in two cadmium-contaminated soils. *J. Plant Nutr. Soil Sc.* 170: 495–499. <https://doi.org/10.1002/jpln.200625051>
- Di Guardo G., Mariani A., Guzzi R., Fanelli D., Calamari. (1999). Field derived BCFs in pine needles for the calculation of air concentration of dioxins. *Organohal Comp* 43: 275–278
- Di Guardo, Zaccara S., Cerabolini B., Acciarri M., Terzaghi G., Calamari D (2003). Conifer needles as passive biomonitors of the spatial and temporal distribution of DDT from a point source. *Chemosphere* 52(5): 789–797.
[https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(03\)00256-X](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(03)00256-X)
- Domínguez M. T., Marañón T., Murillo J. M., Schulin R., Robinson B. H. (2008). Trace element accumulation in woody plants of the Guadamar Valley, SW Spain: a large-scale phytomanagement case study. *Environ. Pollut.* 152: 50–59.
<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2007.05.021>
- Enrique G., Olmo M., Poorter H., Uberta J. L., Villar R. (2016). Leaf mass per area (LMA) and its relationship with leaf structure and anatomy in 34 Mediterranean woody species along a water availability gradient. *PLoS One* 11(2).
<https://doi.org/10.1371/journal.pone.0148788>
- EPA Tasmania. (2012). Advisory note for classification of polycyclic aromatic hydrocarbon. https://epa.tas.gov.au/documents/advisory_note_for_classification_of_pahs.pdf [dostęp 03 październik 2019]
- European Environment Agency. (2018). Air quality in Europe –2018 report. Kopenhaga
- Fabiano C. C., Tezotto T., Favarin J. L., Polacco J. C., Mazzafera P. (2015). Essentiality of nickel in plants: a role in plant stresses. *Front. Plant Sci.* 6: 754.
<https://doi.org/10.3389/fpls.2015.00754>
- Fargašová A. (1998). Root growth inhibition, photosynthetic pigments production, and metal accumulation in *Sinapis alba* as the parameters for trace metals effect determination. *B Environ Contam Tox* 61(6): 762–769.
<https://doi.org/10.1007/s001289900826>
- Fellet G., Pošćić F., Lilen S., Marchiol L., Musetti R., Tolloi A., Zerbi G. (2016). PAHs accumulation on leaves of six evergreen urban shrubs: A field experiment. *Atmos. Pollut. Res.* 7(5): 915–924. <https://doi.org/10.1016/j.apr.2016.05.007>

- Fernández J. Á., Aboal J. R., Real C., Carballeira A. (2007). A new moss biomonitoring method for detecting sources of small scale pollution. *Atmospheric Environment*, 41(10): 2098–2110. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2006.10.072>
- Fismes J., Perrin-Ganier C., Empereur-Bissonnet P., Morel J. L. (2002). Soil-to-root transfer and translocation of polycyclic aromatic hydrocarbons by vegetables grown on industrial contaminated soils. *J Environ Qual* 31(5): 1649–1656. <https://doi.org/10.2134/jeq2002.1649>
- Flora S. J. S., Mittal M., Mehta A. (2008). Heavy metal induced oxidative stress & its possible reversal by chelation therapy. *Indian J Med Res* 128: 501–523
- Franzaring J., van der Erden L. J. M. (2000). Accumulation of persistent organic pollutants (POPs) in plants. *Basic Appl Ecol* 1(1): 25–30. <https://doi.org/10.1078/1439-1791-00003>
- Franzaring, J. (1997). Temperature and concentration effects on biomonitoring of organic air pollutants. *Environ. Monit. Assess.* 46(3): 209–220. <https://doi.org/10.1023/A:1005719901961>
- Furmanek T., Andrzejewska-Ponomarev M. (2006). Wpływ ołowiu na rozwój roślin pomidora *Lycopersicon sp.* określony w warunkach in vitro. *Słupskie Prace Biol.* 3: 5–12
- Gabov D. N., Beznosikov V. A., Kondratenok B. M., Yakovleva E. V. (2008). Formation of polycyclic aromatic hydrocarbons in northern and middle taiga soils. *Eurasian Soil Sci.* 41(11): 1180 – 1188. <https://doi.org/10.1134/S1064229308110069>
- Gandois L., Nicolas M., Vander Heijden G., Probst A. (2010). The importance of biomass net uptake for a trace metal budget in a forest stand in north-eastern France. *Sci. Total Environ.* 408(23): 5870–5877. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2010.07.061>
- Gandois L., Probst A. (2012). Localization and mobility of trace metal in silver fir needles. *Chemosphere* 87: 204–210. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2011.12.020>
- Garnett T. P., Graham R. D. (2005). Distribution and remobilization of iron and copper in wheat. *Ann. Bot* 95(5): 817–827. <https://doi.org/10.1093/aob/mci085>
- Główny Inspektorat Ochrony Środowiska, Inspekcja Ochrony Środowiska (2018). Zanieczyszczenie powietrza wielopierścieniowymi węglowodorami aromatycznymi na stacjach tła miejskiego w 2017 roku. Warszawa <https://powietrze.gios.gov.pl/pjp/documents/download/103040> [dostęp 3 października 2019]
- Goodman M., La Verda N., Clarke C., Foster E. D., Iannuzzi J, Mandel J. (2002). Neurobehavioural testing in workers occupationally exposed to lead: systematic

- review and meta-analysis of publications. *Occup Environ Med* 59: 217–223.
<http://dx.doi.org/10.1136/oem.59.4.217>
- Gope M., Mastro R. E., George J., Balachandran S. (2018). Exposure and cancer risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the street dust of Asansol city, India. *Sustain Cities Soc* 38: 616–626.
<https://doi.org/10.1016/j.scs.2018.01.006>
- Gouin T., Mackay D., Jones K. C., Harner T., Meijer S. N. (2004) Evidence for the “grasshopper” effect and fractionation during long-range atmospheric transport of organic contaminants. *Environ. Pollut.* 128 (1–2): 139–148.
<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2003.08.025>
- Gouin T., Thomas G. O., Cousins I., Barber J., Mackay D., Jones K. C. (2002) Air-surface exchange of polybrominated diphenyl ethers and polychlorinated biphenyls. *Environ. Sci. Technol.* 36 (7): 1426–1434. <https://doi.org/10.1021/es011105k>
- Grešíková S., Janiga M. (2017). Analysis of S, Cl, K, Ca, Cr, Mn, Fe, Zn, Rb, Sr, Mo, Ba and Pb concentrations in the needles of *Abies alba* and potential impact of paper mill industry. *Oecologia Montana* 26(1): 47–55
- Grodzińska K., Szarek G., Godzik B., Braniewski S., Budziakowska E., Chrzanowska E., Pawłowska B., Zielonka T. (1997). Ocena skażenia środowiska Polski metalami ciężkimi przy użyciu mchów jako biowskaźników. *PIOŚ. Biblioteka monitoringu środowiska*. Warszawa
- Grodzińska K. (1980). Zanieczyszczenie polskich parków narodowych metalami ciężkimi. *Ochrona przyrody* 43: 9–27
- Grodzinski W., Yorks T. P. (1981). Species and ecosystem level bioindicators of airborne pollution: an analysis of two major studies. *Water Air Soil Pollut.* 16(1): 33–53. <https://doi.org/10.1007/BF01047040>
- Gruca-Królikowska S., Wacławek W. (2006). Metale w środowisku, cz.II: Wpływ metali ciężkich na rośliny. *Chemia, Dydaktyka, Ekologia, Metrologia* 11(1–2): 1–56
- Gupta A. (2017). Role of Zinc, Copper and Selenium in Nutritional Anemia. [w:] *Nutritional Anemia in Preschool Children*. Springer, Singapore.
https://doi.org/10.1007/978-981-10-5178-4_10
- Han Y., Che Y., Feng Y., Song W., Cao F., Zhang Y., Chen J. (2020). Different formation mechanisms of PAH during wood and coal combustion under different temperatures. *Atmos. Environ.* 222: 117084.
<https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2019.117084>
- Hansch R., Mendel R. R. (2009). Physiological functions of mineral micronutrients (Cu, Zn, Mn, Fe, Ni, Mo, B, Cl). *Curr. Opin. Biotech.* 12: 259–266.
<https://doi.org/10.1016/j.pbi.2009.05.006>

- Harguinteguy C. A., Cofré M. N., FernándezCirelli A., Pignata M. L.(2016).The macrophytes *Potamogeton pusillus* L. and *Myriophyllum aquaticum* (Vell.) Verdc. as potential bioindicators of a river contaminated by heavy metals. *Microchem. J.* 124: 228–234. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2015.08.014>
- Harrison R. M., Smith D. I. T., Luhana L. (1996) Source apportionment of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons collected from an urban location in Birmingham. *Environ. Sci. Technol.* 30(3): 825–832. <https://doi.org/10.1021/es950252d>
- Hawryś Z., Kwapis Z., Matuszczyk I., Olszowska G. (2004). Ocena rozwoju wybranych pochodzeń jodły pospolitej (*Abies alba* Mill.) w uprawach na terenie Sudetów Zachodnich. *Leśne Prace Badawcze* 4: 137–159
- Helios-Rybacka E., Adamiec E.,Aleksander-Kwaterczak U. (2005). Distribution of trace metals in the Odra River system: water–suspended matter–sediments. *Limnologica* 35(3): 185–198. <https://doi.org/10.1016/j.limno.2005.04.002>
- Hellström A., Kyllin H., Strachan W. M. J., Jensen S. (2004). Distribution of some organochlorine compounds in pine needles from Central and Northern Europe. *Environ. Pollut.* 128(1–2): 29–48. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2003.08.033>
- Hławiczka S. (2008) Krajowa emisja kadmu, ołowiu, arsenu, niklu, chromu, miedzi i cynku z obszaru Polski do atmosfery w latach 1980-2005. *Ochrona Powietrza i Problemy Odpadów* 42(6): 137–147
- Holoubek I., Kořínek P., Šeda Z., Schneiderová E., Holoubková I., Pacl A., Tříška J., Cudlín P., Čáslavský J. (2000). The use of mosses and pine needles to detect persistent organic pollutants at local and regional scales. *Environ. Pollut.* 109(2): 283–292. [https://doi.org/10.1016/S0269-7491\(99\)00260-2](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(99)00260-2)
- Holt E., Kočan A., Klánová J. Assefa A., Wiberg K. (2016). Spatiotemporal patterns and potential sources of polychlorinated biphenyl (PCB) contamination in Scots pine (*Pinus sylvestris*) needles from Europe. *Environ Sci Pollut Res* 23: 19602–19612. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-7171-6>
- Horstmann M., McLachlan M. S. (1998). Atmospheric deposition of semivolatile organic compounds to two forest canopies. *Atmos. Environ.* 32(10): 1799–1809. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(97\)00477-9](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(97)00477-9)
- Howe T. S., Billings S., Stolzberg R. J. (2004). Sources of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Hexachlorobenzene in Spruce Needles of Eastern Alaska. *Environ. Sci. Technol.* 38: 3294–3298. <https://doi.org/10.1021/es034751n>
- Howsam M., Jones K. C., Ineson P. (2000). PAHs associated with the leaves of three deciduous tree species. II: uptake during a growing season. *Chemosphere* 44: 155–164. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(00\)00268-X](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(00)00268-X)
- Hu Y., Wang D., Wei L., Zhang X., Song B. (2014). Bioaccumulation of heavy metals in plant leaves from Yan'an city of the Loess Plateau, China. *Ecotox Environ Safe* 110: 82–88. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2014.08.021>

- Hung H., Thomas G. O., Jones K. C., Mackay D. (2001). Grass-air exchange of polychlorinated biphenyls. *Environ. Sci. Technol.* 35(20): 4066–4073. <https://doi.org/10.1021/es001820e>
- Hwang H. M., Wade T. L., Sericano J. L. (2003). Concentrations and source characterization of polycyclic aromatic hydrocarbons in pine needles from Korea, Mexico, and United States. *Atmos. Environ.* 37(16): 2259–2267. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(03\)00090-6](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(03)00090-6)
- Hwang H. M., Wade T. L., Sericano J. L. (2003). Concentrations and source characterization of polycyclic aromatic hydrocarbons in pine needles from Korea, Mexico, and United States. *Atmos. Environ.* 37: 2259–2267. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(03\)00090-6](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(03)00090-6)
- IARC. (1987). IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans. Overall evaluation of carcinogenicity: An updating of IARC Monographs Volumes 1 to 42, Supplement 7. WHO International Agency for Research on Cancer, Lyon. France
- IARC. (2010). IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans. Volume 92. Some non-heterocyclic polycyclic aromatic hydrocarbons and some related exposures. WHO International Agency for Research on Cancer, Lyon. France
- ICP Forests. (2017a). MANUAL on methods and criteria for harmonized sampling, assessment, monitoring and analysis of the effects of air pollution on forests. Part XII Sampling and Analysis of Needles and Leaves https://www.icp-forests.org/pdf/manual/2016/ICP_Manual_2017_01_part12.pdf [dostęp 5 marca 2020]
- ICP Forests. (2017b). MANUAL on methods and criteria for harmonized sampling, assessment, monitoring and analysis of the effects of air pollution on forests. Part II Basic Design Principles for the ICP Forests Monitoring Networks https://www.icp-forests.org/pdf/manual/2016/ICP_Manual_2017_01_part02.pdf [dostęp 5 marca 2019]
- Iqbal J., Overton E. B., Gisclair D. (2008). Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Louisiana Rivers and Coastal Environments: Source Fingerprinting and Forensic Analysis. *Environ. Forensics* 9(1): 63–74. <http://dx.doi.org/10.1080/15275920801888301>
- Jaguś A., Kozak J., Skrzypiec M. (2013). Występowanie metali śladowych w glebach górskich - badania w rejonie masywu Magurki Wilkowickiej. *Proceedings of ECOpole* 7(2): 601–607. [https://doi.org/10.2429/proc.2013.7\(2\)079](https://doi.org/10.2429/proc.2013.7(2)079)
- Jaishankar M., Tseten T., Anbalagan N., Mathew B. B., Beeregowda K. N. (2014). Toxicity, mechanism and health effects of some heavy metals. *Interdiscip. Toxicol.* 7(2): 60–72. <https://doi.org/10.2478/intox-2014-0009>

- Jajoo A., Mekala N. R., Tomar R. S., Grieco M., Tikkanen M., Aro, E. M. (2014). Inhibitory effects of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) on photosynthetic performance are not related to their aromaticity. *J Photoch Photobio B* 137: 151–155. <https://doi.org/10.1016/j.jphotobiol.2014.03.011>
- Jones K. C., Grimmer G., Jacob J., Johnston A. E. (1989). Changes in polycyclic aromatic hydrocarbon content of wheat grain and pasture grassland over the last century from one site in the UK. *Sci. Tot. Environ* 78: 117–30. [https://doi.org/10.1016/0048-9697\(89\)90026-0](https://doi.org/10.1016/0048-9697(89)90026-0)
- Jones K. C., Sanders G., Wild S. R, Burnett V., Johnston A. E. (1992). Evidence for a decline of PCBs and PAHs in rural vegetation and air in the United Kingdom. *Nature* 356:137–140. <https://doi.org/10.1038/356137a0>
- Kabata-Pendias A. (2011). Trace elements in soils and plants, 4th ed. Taylor & Francis Group, Boca Raton London, New York
- Kabata-Pendias A., Pendias H. (1992). Trace elements in soil of plants. Boca Roton. Floryda. CRC-Press, 365
- Kabata-Pendias A., Pendias, H. (1999). Biogeochemistry of trace elements. PWN. Warszawa.
- Kandziora M., Ciepał R., Nadgórska-Socha A. (2009). Akumulacja metali ciężkich w szpilkach Pica abies L. Karst i glebie na terenie Leśnego Kompleksu Promocyjnego „Łasy Beskidu Śląskiego”. *Ecol. Chem. and Eng. A* 16(7): 791–195. [Dostęp 4 październik 2019],
<<http://yadda.icm.edu.pl/baztech/element/bwmeta1.element.baztech-article-BPG8-0021-0014/c/Kandziora.pdf>>
- Kargulewicz I., Olendrzyński K. (2002). Emisja do atmosfery trwałych zanieczyszczeń organicznych. *Archiwum Odlewnictwa* 2(3): 1642–5308
- Karlsson K., Viklander M. (2008). Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in water and sediment from gully pots. *Water Air and Soil Pollut* 188: 271–282. <https://doi.org/10.1007/s11270-007-9543-5>
- Kaupp H., Blumenstock M., McLachlan M. S. (2000). Retention and mobility of atmospheric particle-associated organic pollutant PCDD/Fs and PAHs in maize leaves. *New Phytologist* 148: 473–480. <https://doi.org/10.1046/j.1469-8137.2000.00770.x>
- Keyte I. J., Harrison R. M., Lammel G. (2013). Chemical reactivity and long-range transport potential of polycyclic aromatic hydrocarbons—a review. *Chemical Society Reviews* 42(24): 9333–9391. <https://doi.org/10.1039/C3CS60147A>
- Khalili N. R., Scheff P. A., Holsen T. M. (1995). PAH source fingerprints for coke ovens, diesel and gasoline engines, highway tunnels and wood combustion emissions. *Atmos. Environ.* 29: 533–542. [https://doi.org/10.1016/1352-2310\(94\)00275-P](https://doi.org/10.1016/1352-2310(94)00275-P)

- Kim K. H., Jahan S. A., Kabir E., Brown R. J. (2013). A review of airborne polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and their human health effects. *Environment international* 60: 71–80. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2013.07.019>
- Kipopoulou A. M., Manoli E., Samara C. (1999) Bioconcentration of polycyclic aromatic hydrocarbons in vegetables grown in an industrial area. *Environ. Pollut.* 106: 369–380. [https://doi.org/10.1016/S0269-7491\(99\)00107-4](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(99)00107-4)
- Kirkham M. B. (2006). Cadmium in plants on polluted soils: Effects of soil factors, hyperaccumulation, and amendments. *Geoderma* 137: 19–32. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2006.08.024>
- Kistowski M., Kowalczyk J. (2013). Rozwój turystyki w wybranych parkach krajobrazowych Polski w świetle koncepcji cyklu ewolucji obszarów turystycznych. *Problemy Ekologii Krajobrazu. Rekreacja w krajobrazach o wysokim potencjale* 34: 77–85
- Klamerus-Iwan A., Emanuel G., Sadowska-Rociek A., Błońska E., Lasota J., Łagan S. (2018). Linking the contents of hydrophobic PAHs with the canopy water storage capacity of coniferous trees. *Environ. Pollut.* 242: 1176–1184. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.08.015>
- Klánová J., Čupr P., Baráková D., Šeda Z., Anděl P., Holoubek I. (2009). Can pine needles indicate trends in the air pollution levels at remote sites? *Environ. Pollut.* 157(12): 3248–3254. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2009.05.030>
- Kłos A., Bochenek Z., Bjerke J. W., Zagajewski B., Ziółkowski D., Ziembik Rajfur M., Dołhańczuk-Śródka A., Tømmervik H., Krems P., Jerz D., Zielińska M. (2015). The use of mosses in biomonitoring of selected areas in Poland and Spitsbergen in the years from 1975 to 2014. *Ecol. Chem. Eng. S* 22(2): 201–218. <https://doi.org/10.1515/eces-2015-0011>
- Kłos A., Ziembik Z., Rajfur M., Dołhańczuk-Śródka A., Bochenek Z., Bjerke J. W., Tømmervik H., Zagajewski B., Ziółkowski D., Jerz D., Zielińska M., Krems P., Godyń P., Marciniak P., Świsłowski P. (2018). Using moss and lichens in biomonitoring of heavy-metal contamination of forest areas in southern and north-eastern Poland. *Sci. Total Environ.* 627: 438–449. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.01.211>
- Knabe W. (1982). Monitoring of air pollutants by wild life plants and plant exposure: Suitable bioindicators for different immissions types. *Task for vegetation science* 7
- KOBiZE. (2019). Krajowy bilans emisji SO₂, NO_x, CO, NH₃, NMLZO, pyłów, metali ciężkich i TZO za lata 2015 - 2017 w układzie klasyfikacji SNAP. Raport syntetyczny. Warszawa
- Kömp P., McLachlan M. S. (1997). Interspecies variability of the plant/air partitioning of polychlorinated biphenyls. *Environ. Sci. Technol.* 31(10): 2944–2948. <https://doi.org/10.1021/es970141+>

- Kováčik J., Grúz J., Hedbavny J., Klejdus B., Strnad M. (2009). Cadmium and nickel uptake are differentially modulated by salicylic acid in *Matricaria chamomilla* plants. *J. Agric. Food Chem.* 57: 9848–9855. <https://doi.org/10.1021/jf902645c>
- Kreslavski V. D., Brestic M., Zharmukhamedov S. K., Lyubimov V. Y., Lankin A. V., Jajoo A., Allakhverdiev S. I. (2017). Mechanisms of inhibitory effects of polycyclic aromatic hydrocarbons in photosynthetic primary processes in pea leaves and thylakoid preparations. *Plant Biol (Stuttg)* 19(5): 683–688. <https://doi.org/10.1111/plb.12598>
- Krogulec N. (1993). Wpływ metali ciężkich na rośliny. *Ekopartner* 1(15): 20–21
- Król A., Mizerna K., Bożym M. (2020). An assessment of pH-dependent release and mobility of heavy metals from metallurgical slag. *J. Hazard. Mater.* 384: 12150. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121502>
- Kubiak M. (2013). Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA) – ich występowanie w środowisku i w żywności. *Probl Hig Epidemiol* 94(1): 33–36.
- Kudo H., Kudo K., Ambo H., Uemura M., Kawai S. (2011). Cadmium sorption to plasma membrane isolated from barley roots is impeded by copper association onto membranes. *Plant Sci.* 180: 300–305. <https://doi.org/10.1016/j.plantsci.2010.09.008>
- Kuehnelt D., Lintschinger J., Goessler W. (2000). Arsenic compounds in terrestrial organisms. IV. Green plants and lichens from an old arsenic smelter site in Austria. *Applied Organometallic Chemistry* 14: 411–420. [https://doi.org/10.1002/1099-0739\(200008\)14:8<411::AID-AOC24>3.0.CO;2-M](https://doi.org/10.1002/1099-0739(200008)14:8<411::AID-AOC24>3.0.CO;2-M)
- Kuhn A., Ballach H. J., Wittig R. (1998). Seasonal variation of the distribution of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in poplar leaves. *Fresenius Environ Bull* 7(3): 164–169
- Kumari R., Attri A. K., Gurjar B. R. (2011). Impact of CNG on emissions of PAHs and PCDDs/Fs from the road transport in Delhi. *Atmos. Pollut. Res.* 2(3): 394–399. <https://doi.org/10.5094/APR.2011.044>
- Kylin H., Bouwman H. (2012). Hydration State of the Moss *Hylocomium splendens* and the Lichen *Cladonia stellaris* Governs Uptake and Revolatilization of Airborne α - and γ -Hexachlorocyclohexane. *Environ. Sci. Technol.* 46(20): 10982–10989. <https://doi.org/10.1021/es302363g>
- Lammel G., Sehili A. M., Bond T. C., Feichter J., Grassl H. (2009). Gas/particle partitioning and global distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons – a modelling approach. *Chemosphere* 76: 98–106. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2009.02.017>
- Lee B. K. (2010). Sources, Distribution and Toxicity of Polyaromatic Hydrocarbons (PAHs) in Particulate Matter. [w:] Villanyi V. (red.) *Air Pollution*. Intech Open. <https://doi.org/10.5772/10045>

- Lee M. L., Prado G. P., Howard J. B., Hites R. A. (1977). Source identification of urban airborne polycyclic aromatic hydrocarbons by gas chromatographic mass spectrometry and high resolution mass spectrometry. *Biomed. Mass Spectrom.* 4: 182–186. <https://doi.org/10.1002/bms.1200040311>
- Leguizamo M. A. O., Gómez W. D. F., Sarmiento M. C. G. (2017). Native herbaceous plant species with potential use in phytoremediation of heavy metals, spotlight on wetlands – a review. *Chemosphere* 168: 1230–1247. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.10.075>
- Lehndorff E., Schwark L. (2004). Biomonitoring of air quality in the Cologne Conurbation using pine needles as a passive sampler – Part II: polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH). *Atmos Environ* 38: 3793–3808. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2004.03.065>
- Lehndorff E., Schwark L. (2009). Biomonitoring airborne parent and alkylated three-ring PAHs in the Greater Cologne Conurbation II: Regional distribution patterns. *Environ. Pollut.* 157: 1706–1713. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2008.11.037>
- Li P. H., Wang Y., Li Y. H., Wai K. M., Li H. L., Tong, L. (2016). Gas-particle partitioning and precipitation scavenging of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the free troposphere in southern China. *Atmos. Environ.* 128: 165–174. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2015.12.030>
- Li Q., Li Y., Zhu L., Xing B., Chen B. (2017). Dependence of plant uptake and diffusion of polycyclic aromatic hydrocarbons on the leaf surface morphology and microstructures of cuticular waxes. *Sci. Rep.* 7: 46235. <https://doi.org/10.1038/srep46235>
- Li Y., Chen B., Zhu L. (2010). Single-solute and bi-solute sorption of phenanthrene and pyrene onto pine needle cuticular fractions. *Environ. Pollut.* 158: 2478–2484. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2010.03.021>
- Librando V., Perrini G., Tomasello M. (2002). Biomonitoring of atmospheric PAHs by evergreen plants: correlations and applicability. *Polycycl Aromat Compd* 22: 549–559
- Liu G. D., Simonne E. H., Li Y. (2011). Nickel nutrition in plants. Gainesville: University of Florida: Institute of Food and Agricultural Sciences, <https://edis.ifas.ufl.edu/pdf/HS/HS119100.pdf>. [dostęp 27 sierpień 2019]
- Lodovici M., Akpan V., Casalini C., Zappa C. Dolaro P. (1998) Polycyclic aromatic hydrocarbons in *Laurus nobilis* leaves as a measure of air pollution in urban and rural sites of Tuscany. *Chemosphere* 36: 1703–1712. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(97\)10061-3](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(97)10061-3)
- Lohmann R., Gioia R., Jones K. C., Nizzetto L., Temme C., Xie Z., Schulz-Bull D., Hand I., Morgan E., Jantunen L. (2009). Organochlorine pesticides and PAHs in the

- surface water and atmosphere of the North Atlantic and Arctic Ocean. *Environ. Sci. Technol.* 43(15): 5633–5639
- Long A. S., Lemieux C. L., Arlt V. M., White P. A. (2016). Tissue-specific in vivo genetic toxicity of nine polycyclic aromatic hydrocarbons assessed using the Muta™ Mouse transgenic rodent assay. *Toxicol. Appl. Pharmacol.* 290: 31–42.
<https://doi.org/10.1016/j.taap.2015.11.010>
- Luo Y., Sun J., Wang P., Li Y., Li H., Xiao K., Jiang G. (2020). Age dependence accumulation of organochlorine pesticides and PAHs in needles with different forest types, southeast Tibetan Plateau. *Sci. Total Environ.* 716: 137176.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.137176>
- Ma W. L., Sun D. Z., Shen W. G., Yang M., Qi H., Liu L. Y., Shen J. M., Li Y. F. (2011). Atmospheric concentrations, sources and gas-particle partitioning of PAHs in Beijing after the 29th Olympic Games. *Environ. Pollut.* 159(7): 1794–1801.
<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2011.03.025>
- Madejón P., Lepp N. W. (2007). Arsenic in soils and plants of woodland regenerated on an arsenic-contaminated substrate: a sustainable natural remediation? *Sci. Total Environ.* 379: 256–262. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2006.08.051>
- Maksymiec W., Wójcik M., Krupa Z. (2007). Variation in oxidative stress and photochemical activity in *Arabidopsis thaliana* leaves subjected to cadmium and excess copper in the presence or absence of jasmonate and ascorbate. *Chemosphere* 66(3): 421–427. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.06.025>
- Maliszewska-Kordybach B., Smreczak B., Klimkowicz-Pawlas A., Terelak H. (2008). Monitoring of the total content of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in arable soils in Poland. *Chemosphere* 73: 1284–1291.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.07.009>
- Malzahn E. (1996). Bioindykacja środowiska leśnego Puszczy Białowieskiej [w:] Siwecki R. (red) Reakcje biologiczne drzew na zanieczyszczenia przemysłowe (str. 4–86). Sorus, Poznań
- Martins G. C., de Oliveira C., Ribeir O. P. G., Natal-da-Luz T., Sousa J. P., Bundschuh J., Guilherme L. R. G. (2020). Assessing the most sensitive and reliable endpoints in plant growth tests to improve arsenic risk assessment. *Sci. Total Environ.* 708: 134753. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134753>
- Marwood C. A., Solomon K. R., Greenberg B. M. (2001). Chlorophyll fluorescence as a bioindicator of effects on growth in aquatic macrophytes from mixture of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Environ Toxicol Chem* 20: 890–898.
<https://doi.org/10.1002/etc.5620200425>
- Meharg A. A., Bailey J., Breadmore K., Macnair M. R. (1994). Biomass allocation, phosphorus-nutrition and vesicular-arbuscular mycorrhizal infection in clones of Yorkshire Fog, *Holcus lanatus* L. (*Poaceae*) that differ in their phosphate-uptake

- kinetics and tolerance to arsenate. *Plant and Soil* 160: 11–20.
<https://doi.org/10.1007/BF00150341>
- Meharg A. A., Wright J., Dyke H., Osborn D. (1998). Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) dispersion and deposition to vegetation and soil following a large scale chemical fire. *Environ. Pollut.* 99(1): 29–36.
[https://doi.org/10.1016/S0269-7491\(97\)00180-2](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(97)00180-2)
- Menke A., Muntner P., Silbergeld E. K., Platz E. A., and Guallar E. (2009). Cadmium levels in urine and mortality among U.S. adults. *Environ. Health Perspect.* 117(2): 190–196. <https://doi.org/10.1289/ehp.11236>
- Merkert B., Wünschmann S., Diatta J., Chudzińska E. 2012. Innowacyjna obserwacja środowiska – bioindykatory i biomonitoring: definicje, strategie i zastosowania. *Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych* 53: 115–152.
<https://doi.org/10.1515/frp-2015-0039>
- Mętrak M., Aneta E., Wiłkomirski B., Staszewski T., Suska-Malawska M. (2016). Interspecific differences in foliar 1 PAHs load between Scots pine, birch, and wild rosemary from three polish peat bogs. *Environm. Monit. and Asses.* 188(8): 456. <https://doi.org/10.1007/s10661-016-5465-2>
- Mical A. H., Czerpak R., Krotke A. (1997). Wpływ ołowiu na niektóre procesy metaboliczne roślin. *Probl. Nauk Biol.* 46(2): 277–282
- Migaszewski Z. M., Gałuszka A., Paślawski P. (2002). Polynuclear aromatic hydrocarbons, phenols, and trace metals in selected soil profiles and plant bioindicators in the Holy Cross Mountains, South-Central Poland. *Environ. Int.* 28(4): 303–313. [https://doi.org/10.1016/S0160-4120\(02\)00039-9](https://doi.org/10.1016/S0160-4120(02)00039-9)
- Migaszewski Z. M. (1999). Determining organic compound ratios in soils and vegetation of the Holy Cross Mts., Poland. *Water Air Soil Pollut.* 111: 123–138.
<https://doi.org/10.1023/A:1005052731693>
- Mihankhah T., Saeedi M., Karbassi A. (2020). Contamination and cancer risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in urban dust from different land-uses in the most populated city of Iran. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 187: 109838.
<https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2019.109838>
- Moorthy B., Chu C., Carlin D. J. (2015). Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: From Metabolism to Lung Cancer. *Toxicol. Sci.* 145(1): 5–15.
<https://doi.org/10.1093/toxsci/kfv040>
- Moreno- Jiménez E., Manzano R., Esteban E., Peñalosa J. (2010). The fate of arsenic in soils adjacent to an old mine site (Bustarviejo, Spain): mobility and transfer to native flora, *J. Soils Sediments* 10: 301–312. <https://doi.org/10.1007/s11368-009-0099-4>
- Mukhopadhyay S., Dutta R., Das P. (2020). A critical review on plant biomonitors for determination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in air through solvent

- extraction techniques. Chemosphere: 126441.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126441>
- Myga-Piątek U., Jankowski G. (2009). Wpływ turystyki na środowisko przyrodnicze i krajobraz kulturowy – analiza wybranych przykładów obszarów górskich. *Problemy Ekologii Krajobrazu* 25: 27–38
- Nadgórska-Socha A., Kandziora-Ciupa M., Barczyk G., Skrynetska I., Ciepał R. (2017). *Betula pendula* Roth i *Robinia pseudoacacia* L. jako bioindykatory zanieczyszczenia metalami ciężkimi biotopów miejskich. [w:] Sierka E., Nadgórska-Socha A. (red.) Aktualne Problemy Ochrony Środowiska. Ocena Stanu, Zagrożenia Zasobów i Stosowane Technologie (str. 72–73). Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego, Katowice
- Nadgórska-Socha A., Kandziora-Ciupa M., Ciepał R., Barczyk G. (2016). *Robinia pseudoacacia* and *Melandrium album* in trace elements biomonitoring and air pollution tolerance index study. *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 13(7): 1741–1752.
<https://doi.org/10.1007/s13762-016-1010-7>
- Nadgórska-Socha A., Ptasiński B., Kita A. (2013). Heavy metal bioaccumulation and antioxidative responses in *Cardaminopsis arenosa* and *Plantago lanceolata* leaves from metalliferous and non-metalliferous sites: a field study. *Ecotoxicology* 22(9): 1422–1434. <https://doi.org/10.1007/s10646-013-1129-y>
- Nakajima D., Yoshida Y., Suzuki S. (1995). Seasonal changes in the concentration of polycyclic aromatic hydrocarbons in *Azalea* leaves and relationship to atmospheric concentrations. *Chemosphere* 30: 409–418. [https://doi.org/10.1016/0045-6535\(94\)00420-Y](https://doi.org/10.1016/0045-6535(94)00420-Y)
- Nazir R., Khan M., Masab M., Rehman H. U., Rauf N. U., Shahab S., Shaheen Z. (2015). Accumulation of heavy metals (Ni, Cu, Cd, Cr, Pb, Zn, Fe) in the soil, water and plants and analysis of physico-chemical parameters of soil and water collected from Tanda Dam Kohat. *Int J Pharm Sci Res* 7(3): 89
- Neff J. M., Stout S. A., Gunster D. G. (2005). Ecological risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments: Identifying sources and ecological hazard. *Integr. Environ. Assess. Manag.* 1(1): 22–33.
https://doi.org/10.1897/IEAM_2004a-016.1
- Niazi N. K., Bishop T. F., Singh B. (2011). Evaluation of spatial variability of soil arsenic adjacent to a disused cattledip site, using modelbased geostatistics. *Environ. Sci. Technol.* 45: 10463–10470. <https://doi.org/10.1007/s11368-009-0099-4>
- Nickel S., Schröder W., Schmalfuss R. (2018). Modelling spatial patterns of correlations between concentrations of heavy metals in mosses and atmospheric deposition in 2010 across Europe. *Environ Sci Eur* 30(53). <https://doi.org/10.1186/s12302-018-0183-8>

- Niemtór S. (1997). Skażenie antropogeniczne ekosystemów leśnych w Gorczańskim Parku Narodowym. Prace IBL, seria A 835: 4–105
- Niessner R., Klockow D., Bruvnseels F., Van Grieken R. (1985). Investigation of heterogeneous reactions of PAHs on particle surfaces using laser microprobe mass analysis. *Int J Environ Anal Chem* 22(3–4): 281–295.
<https://doi.org/10.1080/03067318508076427>
- Nilsson I. (1972). Accumulation of Metals in Spruce Needles and Needle Litter. *Oikos* 23(1): 132–136. <https://doi.org/10.2307/3543934>
- Niu J., Chen J., Martens D., Quan X., Yang F., Kettrup A., Schramm K. W. (2003). Photolysis of polycyclic aromatic hydrocarbons adsorbed on spruce [*Picea abies* (L.) Karst] needles under sunlight irradiation. *Environ. Pollut.* 123: 39–45.
[https://doi.org/10.1016/S0269-7491\(02\)00362-7](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(02)00362-7)
- Niu J. F., Chen J. W., Martens D., Henkelman B., Quan X., Yang F., Kettrup A., Schramm K. W. (2004). The role of UV-B on the degradation of PCDD/Fs and PAHs sorbed on surfaces of spruce (*Picea abies* (L.) Karst.) needles. *Sci. Total Environ.* 322(1–3): 231–241.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2003.09.017>
- Niu J. F., Chen J. W., Henkelmann B., Quan X., Yang F. L., Kettrup A., Schramm K. W. (2003a) Photodegradation of PCDD/Fs adsorbed on spruce (*Picea abies* (L.) Karst.) needles under sunlight irradiation. *Chemosphere* 50: 1217–1225.
[https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(02\)00509-X](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(02)00509-X)
- Niu J. F., Chen J. W., Martens D., Quan X., Yang F. L., Kettrup A., Schramm K. W. (2003b). Photochemical behavior of polycyclic aromatic hydrocarbons adsorbed to spruce (*Picea abies* (L.) Karst.) needles under sunlight irradiation. *Environ. Pollut.* 123: 39–45. [https://doi.org/10.1016/S0269-7491\(02\)00362-7](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(02)00362-7)
- Ociepa-Kubicka A., Ociepa E. (2012). Toksyczne oddziaływanie metali ciężkich na rośliny, zwierzęta i ludzi. *Inżynieria i Ochrona Środowiska* 15(2): 169–180
- Offenthaler I., Bassan R., Belis C. A. (2008). MONARPOP Technical Report, Federal Ministry of Agriculture, Forestry, Environment and Water Management, Vienna
- Oishi Y. (2013). Comparison of pine needles and mosses as bio-indicators for polycyclic aromatic hydrocarbons. *J Environ Prot* 4(8A): 106–113.
<https://doi.org/10.4236/jep.2013.48A1013>
- Onder S., Dursun S., Gezgin S., Demirbas A. (2007). Determination of heavy metal pollution on grass and soil of city centre green grass areas (Konya, Turkey). *Polish J. Environ. Studies* 16: 145–154
- Oporto C., Smolders E., Degryse F., Verheyen L., Vandecasteele C. (2009). DGT-measured fluxes explain the chloride-enhanced cadmium uptake by plants at low but not at high Cd supply. *Plant Soil* 318: 127–135.
<https://doi.org/10.1007/s11104-008-9823-x>

- Orecchio S. (2007). PAHs associated with the leaves of *Quercus ilex* L.: Extraction, GC-MS analysis, distribution and sources assessment of air quality in the Palermo (Italy) area. *Atmos. Environ.* 41: 8669–8680.
<https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2007.07.027>
- Orlinski R. (2002) Multipoint moss passive samplers assessment of urban airborne polycyclic aromatic hydrocarbons: concentrations profile and distribution along Warsaw main streets. *Chemosphere* 48: 181–186. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(02\)00062-0](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(02)00062-0)
- Ouyang Z., Gao L., Yang C. (2018). Distribution, sources and influence factors of polycyclic aromatic hydrocarbon at different depths of the soil and sediments of two typical coal mining subsidence areas in Huainan, China. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 163: 255–265. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2018.07.024>
- Oyuela Leguizamo M. A., Gómez W. D. F., Sarmiento M. C. G. (2017). Native herbaceous plant species with potential use in phytoremediation of heavy metals, spotlight on wetlands - a review. *Chemosphere* 168: 1230–1247.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.10.075>
- Påhlsson A. M. B. (1989). Toxicity of heavy metals (Zn, Cu, Cd, Pb) to vascular plants. *Water Air and Soil Pollut.* 47(3-4): 287–319. <https://doi.org/10.1007/BF00279329>
- Pająk M., Błońska E., Szostak M., Gąsiorek M., Pietrzykowski M., Urban O., Derbis P. (2018). Restoration of vegetation in relation to soil properties of spoil heap heavily contaminated with heavy metals. *Water Air and Soil Pollut.* 229(12): 392. <https://doi.org/10.1007/s11270-018-4040-6>
- Pandey N., Sharma C. P. (2002). Effect of heavy metals Co^{2+} , Ni^{2+} and Cd^{2+} on growth and metabolism of cabbage. *Plant Sci.* 163: 753–758.
[https://doi.org/10.1016/S0168-9452\(02\)00210-8](https://doi.org/10.1016/S0168-9452(02)00210-8)
- Panek E., Szczepańska M. (2005). Metale śladowe i siarka w wybranych gatunkach roślin w Małych Pieninach. *Gospodarka Surowcami Mineralnymi* 21(1): 89–109
- Papageorgopoulou A., Manoli E., Touloumi E., Samara C. (1999). Polycyclic aromatic hydrocarbons in the ambient air of Greek towns in relation to other atmospheric pollutants. *Chemosphere* 39: 2183–2199.
[https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(99\)00143-5](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(99)00143-5)
- Paris A., Ledauphin J., Poinot P., Gaillard J. L. (2018). Polycyclic aromatic hydrocarbons in fruits and vegetables: Origin, analysis, and occurrence. *Environ. Pollut.* 234: 96–106. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.11.028>
- Pasková V., Hilscherová K., Feldmannová M., Bláha L. (2006). Toxic effects and oxidative stress in higher plants exposed to polycyclic aromatic hydrocarbons and their N-heterocyclic derivatives. *Environ Toxicol Chem* 25(12): 3238–3245.
<https://doi.org/10.1897/06-162R.1>

- Paterson S., Mackay D., Gladman A. (1991). A fugacity model of chemical uptake by plants from soil and air. *Chemosphere* 23(4): 539–565.
[https://doi.org/10.1016/0045-6535\(91\)90203-P](https://doi.org/10.1016/0045-6535(91)90203-P)
- Pies C., Hoffmann B., Petrowsky J., Yang Y., Ternes T. A., Hofmann T. (2008). Characterization and source identification of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in river bank soils. *Chemosphere* 72: 1594–1601.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.04.021>
- Pogorzelski S. J., Rochowski P., Szurkowski J. (2014). *Pinus sylvestris* L. needle surface wettability parameters as indicators of atmospheric environment pollution impacts: Novel contact angle hysteresis methodology. *Appl. Surf. Sci.* 292: 857–866.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.12.062>
- Popek R., Gawrońska H., Wrochna M., Gawroński S. W., Sæbø A. (2013). Particulate matter on foliage of 13 woody species: deposition on surfaces and phytostabilisation in waxes—a 3-year study. *Int J Phytoremediation* 15(3): 245–256.
<https://doi.org/10.1080/15226514.2012.694498>
- Prahl F. G., Carpenter R. (1983). Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH)-phase associations in Washington coastal sediment. *Geochim. Cosmochim. Acta* 47: 1013–1023. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(83\)90231-4](https://doi.org/10.1016/0016-7037(83)90231-4)
- Prajapati S. K., Tripathi B. D. (2008). Biomonitoring seasonal variation of urban air polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) using *Ficus benghalensis* leaves. *Environ. Pollut.* 151(3): 543–548. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2007.04.013>
- Pueyo M., Lopez-Sanchez J. F., Rauret G. (2004). Assessment of CaCl_2 , NaNO_3 , and NH_4NO_3 extraction procedures for the study of Cd, Cu, Pb and Zn extractability in contaminated soils. *Anal. Chim. Acta* 504: 217–225.
<https://doi.org/10.1016/j.aca.2003.10.047>
- Rai R., Agrawal M., Agrawal S. B. (2016). Impact of heavy metals on physiological processes of plants: with special reference to photosynthetic system. [w.] *Plant Responses to Xenobiotics* (str. 127–140). Springer, Singapur.
https://doi.org/10.1007/978-981-10-2860-1_6
- Rascio N., Navari-Izzo F. (2011). Heavy metal hyperaccumulating plants: how and why do they do it? And what makes them so interesting? *Plant Sci.* 180(2): 169–181.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.plantsci.2010.08.016>
- Rauret G., Llauradó M., Tent J., Rigol A., Alegre L. H., Utrillas M. J. (1994). Deposition on holm oak leaf surface of accidentally released radionuclides. *Sci Total Environ* 157(11): 7–16. [https://doi.org/10.1016/0048-9697\(94\)90559-2](https://doi.org/10.1016/0048-9697(94)90559-2)
- Rautio P., Huttunen S., Kukkola E., Peura R., Lamppu J. (1998). Deposited particles, element concentrations and needle injuries on Scots pines along an industrial pollution transect in northern Europe. *Environ. Pollut.* 103(1): 81–89.
[https://doi.org/10.1016/S0269-7491\(98\)00122-5](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(98)00122-5)

- Ravindra K., Sokhi R., Van Grieken R. (2008). Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: source attribution, emission factors and regulation. *Atmos. Environ.* 42: 2895–2921. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2007.12.010>
- Reed J. E., Smith W. K. (2012). Stomatal frequency, distribution, and needle hydrophobicity in cloud forest spruce and fir, southern Appalachian mountains. *RURALS: Review of Undergraduate Research in Agricultural and Life Sciences* 7(1): 3
- Ribeiro J., Silva T., Mendonca Filho J. G., Flores D. (2012). Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in burning and non-burning coal waste piles. *J. Hazard. Mater.* 199: 105–110. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.10.076>
- Rogala D., Hajok I., Marchwińska-Wyrwał E. (2015). Narażenie mieszkańców Siemianowic Śląskich na pył zawieszony PM₁₀ i metale ciężkie. *Probl Hig Epidemiol* 96(2): 427–436
- Rogge W. F., Hidlemann L. M., Mazurek M. A., Glen R. C., Simoneit B. R. T. (1993). Sources of fine organic aerosol. 2. Nuncatylst and catalyst-equipped automobiles and heavy-duty diesel trucks. *Environ. Sci. Technol.* 27: 636–651. <https://doi.org/10.1021/es00041a007>
- Sæbø A., Popek R., Hanslin H. M., Gawronska H., Gawronski, S. W. (2012). Plant species differences in particulate matter accumulation on leaf surfaces. *Sci. Total Environ.* 427–428: 347–354. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.03.084>
- Sarkar S. K. (2018). Phytoremediation of Trace Metals by Mangrove Plants of Sundarban Wetland. [w:] *Trace Metals in a Tropical Mangrove Wetland* (str. 209–247). Springer, Singapore. https://doi.org/10.1007/978-981-10-2793-2_9
- Sayo S., Kiratu J. M., Nyamato G. S. (2020). Heavy metal concentrations in soil and vegetables irrigated with sewage effluent: A case study of Embu sewage treatment plant, Kenya. *Scientific African*. <https://doi.org/10.1016/j.sciaf.2020.e00337>
- Schönherr J., Riederer M. (1986). Plant cuticles sorb lipophilic compounds during enzymatic isolation. *Plant Cell Environ* 9(6): 459–466. <https://doi.org/10.1111/j.1365-3040.1986.tb01761.x>
- Schreiber L., Schönherr J. (1992). Analysis of foliar uptake of pesticides in barley leaves — role of epicuticular waxes and compartmentation. *Pestic. Sci.* 36(2): 213–221. <https://doi.org/10.1002/ps.2780360307>
- Schrlau J. E., Geiser L., Hageman K. J., Landers D. H., Simonich S. M. (2011). Comparison of lichen, conifer needles, passive air sampling devices, and snowpack as passive sampling media to measure semi-volatile organic compounds in remote atmospheres. *Environ. Sci. Technol.* 45(24): 10354–10361. <https://doi.org/10.1021/es202418f>

- Schröter-Kermani C., Kreft D., Schilling B., Herrchenc M., Wagne G. (2006). Polycyclic aromatic hydrocarbons in pine and spruce shoots—temporal trends and spatial distribution. *J Environ Monitor* 8(8): 806–811. <https://doi.org/10.1039/b602382g>
- Senn J., Suter W. (2003). Ungulate browsing on silver fir (*Abies alba*) in the Swiss Alps: beliefs in search of supporting data. *For. Ecol. Manag.* 181(1-2): 151–164. [https://doi.org/10.1016/S0378-1127\(03\)00129-4](https://doi.org/10.1016/S0378-1127(03)00129-4)
- Sett R. (2017). Responses in plants exposed to dust pollution. *Horticult Int J.* 1(2): 53–56. <https://doi.org/10.15406/hij.2017.01.00010>
- Shahid M., Dumat C., Khalid S., Schreck E., Xiong T., Niazi N. K. (2017). Foliar heavy metal uptake, toxicity and detoxification in plants: A comparison of foliar and root metal uptake. *J. Hazard. Mater.* 325: 36–58. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.11.063>
- Shahid M., Khalid S., Abbas G., Shahid N., Nadeem M., Sabir M., Aslam M., Dumat C. (2015). Heavy metal stress and crop productivity. [w:] Hakeem K. R. (red.) *Crop Production and Global Environmental Issues* (str. 1–25). Springer, Cham https://doi.org/10.1007/978-3-319-23162-4_1
- Shahid M., Sabir M., Ali M. A., Ghafoor A. (2014). Effect of organic amendments on phytoavailability of nickel and growth of berseem (*Trifolium alexandrinum*) under nickel contaminated soil conditions, *Chem. Speciation Bioavailability* 26: 37–42. <https://doi.org/10.3184/095422914X13886890590610>
- Simonich S. L., Hites R. (1995). Organic pollutant accumulation in vegetation. *Environ. Sci. Technol.* 29(12): 2905–2914. <https://doi.org/10.1021/es00012a004>
- Simonich S. L., Hites R. A. (1994). Vegetation-atmosphere partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Environ. Sci. Technol.* 28(5): 939–943. <https://doi.org/10.1021/es00054a028>
- Skołozdrzy J., Perła J., Smol J., Twardowski T. (2001). Metale ciężkie: żelazo, ołów i kadm – czy tylko zagrożenie dla roślin? *Ochr. Rośl* 5(6): 2–6
- Skrynetska I., Karcz J., Barczyk G., Kandziora-Ciupa M., Ciepał R., Nadgórska-Socha A. (2019). Using *Plantago major* and *Plantago lanceolata* in environmental pollution research in an urban area of Southern Poland. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 26(23): 23359–23371. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-05535-x>
- Smith W. K., McClean, T. M. (1989). Adaptive relationship between leaf water repellency, stomatal distribution, and gas exchange. *American J. Botany.* 76(3): 465–469. <https://doi.org/10.1002/j.1537-2197.1989.tb11335.x>
- Söderström H. S., Bergqvist P. A. (2003). Polycyclic aromatic hydrocarbons in a semiaquatic plant and semipermeable membrane devices exposed to air in Thailand. *Environ. Sci. Technol.* 37(1): 47–52. <https://doi.org/10.1021/es020127j>

- Solgi E., Keramaty M., Solgi M. (2020). Biomonitoring of airborne Cu, Pb, and Zn in an urban area employing a broad leaved and a conifer tree species. *J. Geochem. Explor.* 208: 106400. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2019.106400>
- St-Amand A. D. Mayera P. M., Blais J. M. (2008). Seasonal trends in vegetation and atmospheric concentrations of PAHs and PBDEs near a sanitary landfill. *Atmos. Environ.* 42(13): 2948–2958. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2007.12.050>
- Staszewski T. (2004). Reakcja drzewostanów świerkowych na depozycję zanieczyszczeń powietrza. Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego, Katowice
- Staszewski T., Godzik S., Kubiesa P. (1999). Fate of Nitrogen Compounds Deposited to Spruce (*Picea Abies* Karst.) and Pine (*Pinus Silvestris* L.) Forests Located in Different Air Pollution and Climatic Conditions. *Water Air Soil Pollut.* 116(1–2): 121–127. <https://doi.org/10.1023/A:1005254826856>
- Staszewski T., Kubiesa P., Łukasik W., Szdzuj J. (2008). Zawartość ołowiu i kadmu w ekosystemach lasów i iglastych na terenie Polski. [w:] Hławiczka S. (red.) *Metale ciężkie w środowisku* (str. 74–89). Ekonomia i Środowisko, Białystok
- Staszewski T., Kubiesa P., Łukasik W., Uziębło A. K., Szdzuj J. (2008). Monitoring zmian w drzewostanie świerkowym na terenie Pienińskiego Parku Narodowego. *Pieniny – Przyroda i Człowiek* 10: 3–9
- Staszewski T., Kubiesa P., Malawska M. (2011). Wykorzystanie substancji śladowych do oceny zagrożenia środowiska w Bieszczadzkim Parku Narodowym. *Roczniki Bieszczadzkie* 19: 273–284
- Staszewski T., Łukasik W., Kubiesa P. (2012a). Contamination of Polish national parks with heavy metals. *Environ Monit Assess* 184: 4597–4608. <https://doi.org/10.1007/s10661-011-2288-z>
- Staszewski T., Szdzuj J., Kubiesa P. (1999). Ocena zagrożenia przyrody Wielkopolskiego i Słowińskiego Parku Narodowego przez zanieczyszczenia powietrza na drodze oddziaływania bezpośredniego i pośredniego. Raport Instytutu Ekologii Terenów Uprzemysłowionych. Katowice
- Staszewski T., Uziębło A. K., Kubiesa P., Łukasik W. (2012b). Comparative studies of the spruce tree stand in the Tatrzński National Park. *Beskydy* 5(1): 27–36. <https://doi.org/10.11118/beskyd201205010027>
- Steindor K., Palowski B., Osińska S., Jagiełło A. (2012). Monitoring zanieczyszczenia metalami śladowymi drzewostanów świerkowych Beskidu Śląskiego i Żywieckiego. *Sylwan* 156(8): 593–598. <https://doi.org/10.26202/sylwan.2012049>
- Stohs S. J., Bagchi D. (1995). Oxidative mechanisms in the toxicity of metal-ions. *Free Rad Biol Med* 18(2):321–36. [https://doi.org/10.1016/0891-5849\(94\)00159-h](https://doi.org/10.1016/0891-5849(94)00159-h)
- Stout S. A., Magar V. X. , Uhler R. M., Ickes J., Abbott J., Brenner R. (2001a). Characterization of naturally occurring and anthropogenic PAHs in urban

- sediments Wyckoff/Eagle Harbor Superfund site. *Environ Forens* 2: 287–300.
<https://doi.org/10.1006/enfo.2001.0057>
- Stout S. A., Uhler A. D., Boehm P. D. (2001b). Recognition of and allocation among multiple sources of PAH in urban sediments. *Environ Claims J* 13: 141–158.
<https://doi.org/10.1080/10406020108500498>
- Sun F., Wen D., Kuang Y., Li J., Li J., Zuo W. (2010). Concentrations of heavy metals and polycyclic aromatic hydrocarbons in needles of Masson pine (*Pinus massoniana* L.) growing nearby different industrial sources. *J Environ Sci (China)* 22(7): 1006–1013. [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(09\)60211-4](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(09)60211-4)
- Suzuki N., Ikari T., Sato M., Toriba A., Sekiguchi T., Kitani Y., Ogiso S., Yachiguchi K., Hattori A., Oshima Y., Hayakawa K. (2018). Toxicities of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Fish and Marine Invertebrates. [w:] *Polycyclic Aromatic Hydrocarbons* (str. 245–259). Springer, Singapore. https://doi.org/10.1007/978-981-10-6775-4_19
- Świerszcz A. (2004). Rola biowskaźników w monitoringu zanieczyszczeń środowiska i rekultywacji terenów przemysłowych. *Problemy Ekologii Krajobrazu* 2011: 235–241. [dostęp 4 październik 2019],
http://agro.icm.edu.pl/agro/element/bwmeta1.element.agro-00afcd3f-4ee3-4a79-b40f-4587cd0220a8/c/vol12_25_swiercz2005.pdf
- Szymura T. H. (2009). Concentration of elements in silver fir (*Abies alba* Mill.) needles as a function of needles' age. *Trees* 23(2): 211–217.
<https://doi.org/10.1007/s00468-008-0268-x>
- Tang R., Wang H., Luo J., Sun S., Gong Y., She J., Zhou J. (2015). Spatial distribution and temporal trends of mercury and arsenic in remote timberline coniferous forests, eastern of the Tibet Plateau, China. *Environmental Science and Pollution Research*, 22(15), 11658–11668. <https://doi.org/10.1007/s11356-015-4441-7>
- Terzaghi E., Wild E., Zacchello G., Cerabolini B. E., Jones K. C., Di Guardo A. (2013). Forest filter effect: role of leaves in capturing/releasing air particulate matter and its associated PAHs. *Atmos. Environ.* 74: 378–384.
<https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2013.04.013>
- Thiele S., Brümmer G. W. (2002). Bioformation of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil under oxygen deficient conditions. *Soil Biol. Biochem.* 34(5): 733–735.
[https://doi.org/10.1016/S0038-0717\(01\)00204-8](https://doi.org/10.1016/S0038-0717(01)00204-8)
- Tian L., Yin S., Ma Y., Kang H., Zhang X., Tan H., Liu C. (2019). Impact factor assessment of the uptake and accumulation of polycyclic aromatic hydrocarbons by plant leaves: Morphological characteristics have the greatest impact. *Sci. Total Environ.* 652: 1149–1155.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.10.357>

- Tobiszewski M., Namieśnik J. (2012). PAH diagnostic ratios for the identification of pollution emission sources. *Environ. Pollut.* 162: 110–119.
<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2011.10.025>
- Tomašević M., Aničić M., Jovanović L., Perić-Grujić A., Ristić M. (2011). Deciduous tree leaves in trace elements biomonitoring: A contribution to methodology. *Ecol. Indic.* 11(6): 1689–1695. <https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2011.04.017>
- Traczewska T. M. (2011). *Biologiczne metody oceny skażenia środowiska*. Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław
- Trapido M. (1999). Polycyclic aromatic hydrocarbon in Estonian soil: contaminations and profiles. *Environ. Pollut.* 105(1): 67–74.
[https://doi.org/10.1016/S0269-7491\(98\)00207-3](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(98)00207-3)
- Tremolada, P., Calamari, D., Gaggi, C. and Bacci, E. (1993). Fingerprints of Some Chlorinated Hydrocarbons in Plant Foliage from Africa. *Chemosphere* 27(11): 2235–2252. [https://doi.org/10.1016/0045-6535\(93\)90135-R](https://doi.org/10.1016/0045-6535(93)90135-R)
- Tu C., Ma L. Q. (2003). Effects of arsenate and phosphate on their accumulation by an arsenic-hyperaccumulator *Pteris vittata* L. *Plant and soil* 249(2): 373–382.
<https://doi.org/10.1023/A:1022837217092>
- Tyksiński W. (2002). Mechanizmy tolerancji na zwiększone zawartości metali ciężkich w glebach i podłożach. *Rocz. Akad. Roln. Poznań, Seria: Ogrodnictwo* (str. 209–214)
- Urząd Statystyczny w Katowicach. Śląski Ośrodek Badań Regionalnych. (2018). *Turystyka w województwie śląskim w latach 2015-2017*. Katowice. [dostęp 27 sierpień 2019],
<<https://katowice.stat.gov.pl/download/gfx/katowice/pl/defaultaktualnosci/846/1/4/1/turystyka2017ver3.pdf>>
- Uziębło A.K., Barć A., Kubiesa P., Staszewski T. (2012). Zmiany struktury fitocenozy leśnej pod wpływem wycięcia zamierającego drzewostanu świerkowego i ocena zabiegów gospodarczych w lasach Beskidu Śląskiego (Karpaty Zachodnie). *Roczniki Bieszczadzkie* 20: 44–65
- Valko M., Morris H., Cronin M. T. D. (2005). Metals, toxicity and oxidative stress. *Curr. Med. Chem.* 12(10): 1161–1208. <https://doi.org/10.2174/0929867053764635>
- Velali E., Papachristou E., Pantazaki A., Besis A., Samara C., Labrianidis C., Lialiaris T. (2018). In vitro cellular toxicity induced by extractable organic fractions of particles exhausted from urban combustion sources-Role of PAHs. *Environ. Pollut.* 243: 1166–1176. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.09.075>
- Venkataraman C, Friedlander S. K. (1994). Source Resolution of Fine Particulate Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Using a Receptor Model Modified for Reactivity. *J Air Waste Manag Assoc* 44(9): 1103–1108.
<https://doi.org/10.1080/10473289.1994.10467306>

- Viskari E. L. (2000). Epicuticular waxes of Norway spruce needles as indicator of traffic pollutant deposition. *Water Air and Soil Pollut.* 121(1–4): 327–337.
<https://doi.org/10.1023/A:1005204323073>
- Wang D. T., Meresz O. (1982) Occurrence and potential uptake of polynuclear aromatic hydrocarbons of highway traffic origin by proximally grown food crops. In: Cooke M, Dennis AJ, Fisher GL (eds) *Polynuclear aromatic hydrocarbons: physical and biological chemistry*. Springer, New York, 885–896
- Wang Q., Cui Y., Liu X., Dong Y., Christie P. (2003). Soil contamination and plant uptake of heavy metals at polluted sites in China, *Journ. Environ. Sci. Health Part A* 38: 823–838. <https://doi.org/10.1081/ESE-120018594>
- Wang Q., Liu M., Li Y., Liu Y., Li S., Ge R. (2016). Dry and wet deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons and comparison with typical media in urban system of Shanghai, China. *Atmos. Environ.* 144: 175–181.
<https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2016.08.079>
- Wang X. T., Zhou Y., Hu B. P., Fu R., Cheng H. X. (2019). Biomonitoring of polycyclic aromatic hydrocarbons and synthetic musk compounds with Masson pine (*Pinus massoniana* L.) needles in Shanghai, China. *Environ. Pollut.* 252: 1819–1827.
<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.07.002>
- Wang X., Yao T., Cong Z., Yan X., Kang S., Zhang Y. (2007). Concentration level and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil and grass around Mt. Qomolangma, China. *Chinese Science Bulletin*, 52(10), 1405–1413.
<https://doi.org/10.1007/s11434-007-0184-2>
- Wängberg I., Munthe J., Ebinghaus R., Gårdfeldt K., Iverfeldt A., Sommar J. (2003). Distribution of TPM In Northern Europe. *The Science of the Total Environment* 304(1-3): 53–9. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(02\)00556-9](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(02)00556-9)
- Wania F., Haugen J., Lei Y. D., Mackay D. (1998). Temperature dependence of atmospheric concentrations of semivolatile organic Compounds. *Environ. Sci. Technol.* 32(8): 1013–1021. <https://doi.org/10.1021/es970856c>
- Watts W. A., Ballesteros T. P., Gardner K. H. (2006). Uptake of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in salt marsh plants *Spartina alterniflora* grown in contaminated sediments. *Chemosphere* 62(8): 1253–1260.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2005.07.006>
- Wen X., Yang Y., Zeng F., Huang D. (2016). Influence of temperature and airflow on polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) by simulated self-combustion of coal partings. *J. Environ. Chem. Eng.* 4(3): 3601–3609.
<http://doi.org/10.1016/j.jece.2016.08.003>
- Whittaker M. H., Wang G., Chen X. Q. (2011). Exposure to Pb, Cd and As mixtures potentiates the production of oxidative stress precursors. *Toxicol. Appl. Pharmacol.* 254(2): 154–166.
<https://doi.org/10.1016/j.taap.2010.10.025>

- Wilczek Z. (2006). Fitosocjologiczne uwarunkowania ochrony przyrody Beskidu Śląskiego (Karpaty Zachodnie). Wojdała G. (red.) Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego, Katowice
- Wild E., Dent J., Thomas G. O., Jones K. C. (2005). Real-Time Visualization and Quantification of PAH Photodegradation on and within Plant Leaves. *Environ. Sci. Technol.* 39(1): 268–273. <https://doi.org/10.1021/es0494196>
- Wild S. R., Berrow M. L., McGrath S. P., Jones K. C. (1992). Polynuclear aromatic hydrocarbons in crops from long-term field experiments amended with sewage sludge. *Environ. Pollut.* 76: 25–32. [https://doi.org/10.1016/0269-7491\(92\)90113-O](https://doi.org/10.1016/0269-7491(92)90113-O)
- Wilson S. C., Jones K. C. (1993). Bioremediation of soil contaminated with polynuclear aromatic hydrocarbons (PAHs): A review. *Environ. Pollut.* 81(3): 229–249. [https://doi.org/10.1016/0269-7491\(93\)90206-4](https://doi.org/10.1016/0269-7491(93)90206-4)
- Winther M., Slentø E. (2010). Heavy Metal Emissions for Danish Road Transport, National Environmental Research Institute, Aarhus University. [dostęp 17 wrzesień 2019], <<https://www.dmu.dk/Pub/FR780.pdf>>
- Wojewódzki Inspektorat Ochrony Środowiska w Katowicach (2018). Raport o stanie środowiska w województwie śląskim w 2017 roku. Biblioteka Monitoringu Środowiska, Katowice. [dostęp: 30 września 2019], <www.katowice.pios.gov.pl/monitoring/raporty/2017/raport2017.pdf>
- Wolak W., Lebeda R., Hubicki Z. (1995). Metale ciężkie w środowisku i ich analiza. PİOŚ, Chełm
- Wu C., Luo Y., Zhang L. (2010). Variability of copper availability in paddy fields in relation to selected soil properties in southeast China. *Geoderma* 156(3–4): 200–206. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2010.02.018>
- Wu X. M., Fan Z. T., Zhu X., Jung K. H., Ohman-Strickland P., Weisel C. P., Liou P. J. (2012). Exposures to volatile organic compounds (VOCs) and associated health risks of socio-economically disadvantaged population in a "hot spot" in Camden, New Jersey. *Atmos. Environ.* 57: 72–79. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2012.04.029>
- Wytenbach A., Bajo S., Furrer V. Langenauer M., Tobler L. (1997). The accumulation of arsenic, bromine and iodine in needles of norway spruce (*picea abies* [L.] karst.) at sites with low Pollution. *Water Air and Soil Pollut.* 94(3–4): 417–430. <https://doi.org/10.1023/A:1026460523375>
- Wytenbach A., Bajo S., Tobler L., Keller Th. (1985). Major and trace element concentrations in needles of *Picea abies*: levels, distribution functions, correlations and environmental in Øuences. *Plant and Soil* 85(3): 313–325. <https://doi.org/10.1007/BF02220187>

- Xiong T., Austruy A., Pierart A., Shahid M. (2016). Kinetic study of phytotoxicity induced by foliar lead uptake for vegetables exposed to fine particles and implications for sustainable urban agriculture. *J. Environ. Sci* 46: 16–27. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2015.08.029>
- Yang H. H., Lai S. O., Hsieh L. T., Hsueh H. J., Chi T. W. (2002). Profiles of PAH emission from steel and iron industries. *Chemosphere* 48(10): 1061–1074. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(02\)00175-3](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(02)00175-3)
- Yang R., Zhang S., Li A., Jiang G., Jing C. (2013). Altitudinal and spatial signature of persistent organic pollutants in soil, lichen, conifer needles, and bark of the southeast Tibetan Plateau: Implications for sources and environmental cycling. *Environ. Sci. Technol.* 47(22): 12736–12743. <https://doi.org/10.1021/es403562x>
- Yang S. Y. N., Connell D. W., Hawker D. W., Kayal S. I. (1991). Polycyclic aromatic hydrocarbons in air, soil and vegetation in the vicinity of an urban roadway. *Sci. Total Environ.* 102: 229–240. [https://doi.org/10.1016/0048-9697\(91\)90317-8](https://doi.org/10.1016/0048-9697(91)90317-8)
- Yilmaz D. D., Parlak K. U. (2011). Antioxidative parameters in the opposite-leaved pondweed (*Gronlencia densa*) in response to nickel stress. *Chem. Spec. Bioavailab* 23(2): 71–79. <https://doi.org/10.3184/095422911X13026931812524>
- Yunker M. B., Macdonald R. W., Vingarzan R., Mitchell R. H., Goyette D., Sylvestre S. (2002). PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition. *Org Geochem* 33: 489–515. [https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(02\)00002-5](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(02)00002-5)
- Zalewska-Gałosz J., Krause R. (2011). Strategia zarządzania dla obszaru Natura 2000 „Beskid Żywiecki”. Projekt PL0108 „Optymalizacja wykorzystania zasobów sieci Natura 2000 dla zrównoważonego rozwoju w Karpatach”. Instytut Ochrony Przyrody PAN. Kraków [dostęp 27 września 2019], http://www.iop.krakow.pl/karpaty/public/userfiles/Image/strategie%20pdfy%202/Strategia_zarzadzania_obszarem_Beskid_Zywiecki.pdf
- Zawada J. (2001). Przyrostowe objawy rewitalizacji jodły w lasach Karpat i Sudetów oraz wynikające z nich konsekwencje hodowlane. *Pr. Inst. Bad. Leśn. Seria A* 922: 79–101
- Zawilińska B. (2007). Działania władz lokalnych w rozwoju turystyki w karpackich parkach krajobrazowych. *Prace Geograficzne* 117: 181–193
- Zhao F. J., Hamon R. E., Lombi E., McLaughlin M. J., McGrath S. P. (2002). Characteristics of cadmium uptake in two contrasting ecotypes of the hyperaccumulator *Thlaspi caerulescens*. *J. Exp. Bot.* 53: 535–543. <https://doi.org/10.1093/jexbot/53.368.535>
- Zhu N., Schramm K. W., Wang T., Henkelmann B., Fu J., Gao Y., Jiang G. (2015). Lichen, moss and soil in resolving the occurrence of semi-volatile organic compounds on the southeastern Tibetan Plateau, China. *Sci. Total Environ.* 518: 328–336. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.03.024>

Zielonka U. (2008). Ocena wpływu suchej i mokrej depozycji Cd, Pb i Hg na zawartość tych metali w roztworach glebowych na wybranych terenach województwa śląskiego. [w:] Hławiczka S. (red.) *Metale ciężkie w środowisku* (str. 104–121). Ekonomia i Środowisko, Białystok

Zöttl, H. W. (1990). Ernährung und Düngung der Fichte. Eur. J. For. Res. 109(1): 130–137. <https://doi.org/10.1007/BF02741626>

Zwoliński J. (2003). Ocena zagrożenia lasów świerkowych w Beskidzie Śląskim przez zanieczyszczenia powietrza atmosferycznego. Pr. Inst. Bad. Leś., A 1(951): 53–68

Źródła internetowe:

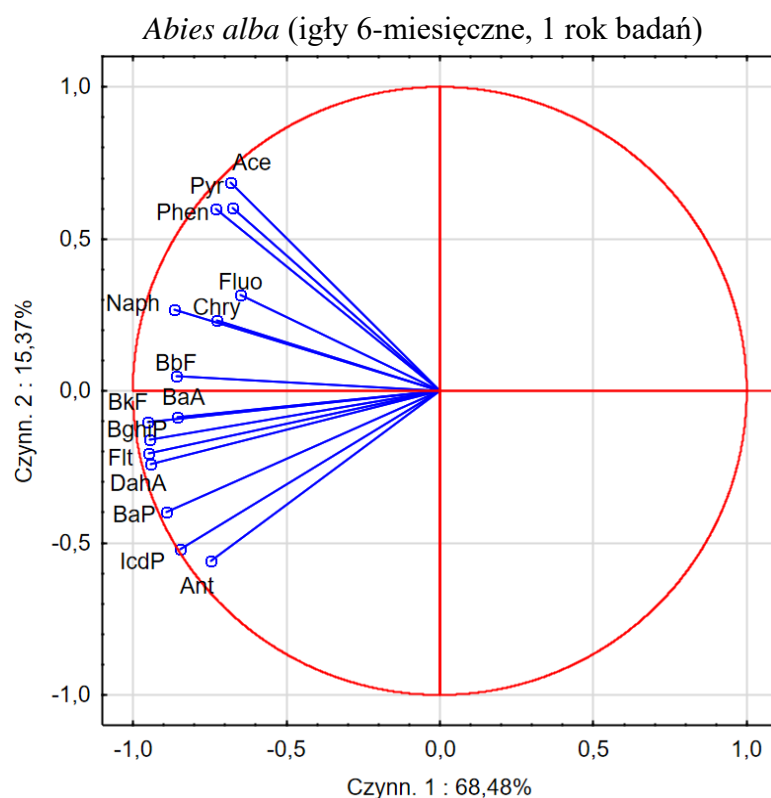
Zespół Parków Krajobrazowych Województwa śląskiego, Park Krajobrazowy Beskidu Śląskiego, 28 maja 2017 [dostęp 27 września 2019],
<<http://www.zpk.com.pl/parki-krajobrazowe/park-krajobrazowy-beskidu-slaskiego>>

Zespół Parków Krajobrazowych Województwa śląskiego, Żywiecki Park Krajobrazowy, 28 maja 2017 [dostęp 27 września 2019],
<<http://www.zpk.com.pl/parki-krajobrazowe/zywiecki-park-krajobrazowy>>

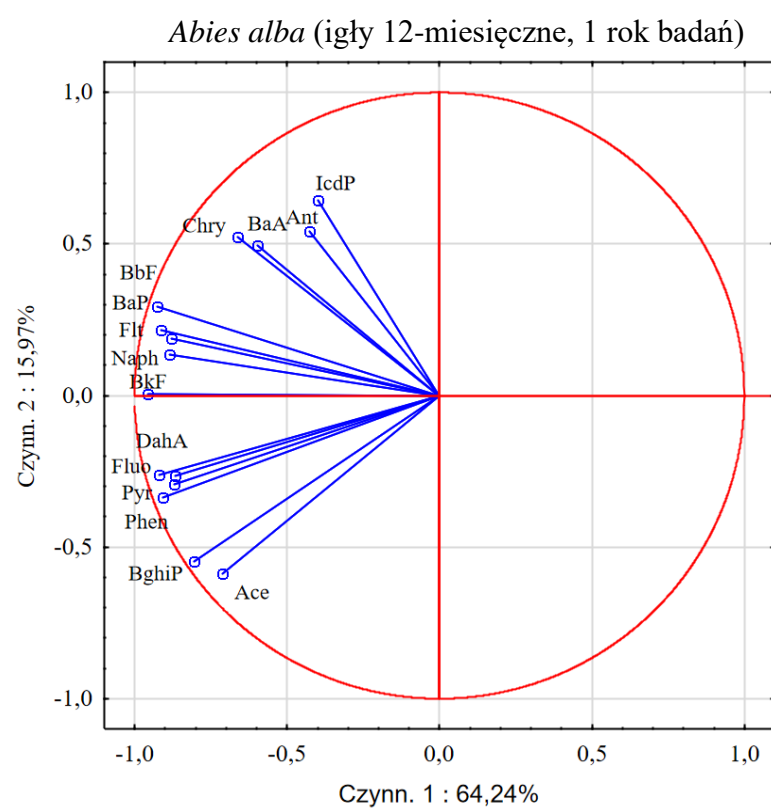
GIOŚ [dostęp 27 września 2019], <<http://powietrze.gios.gov.pl/pjp/current>>

9 Aneks

a)



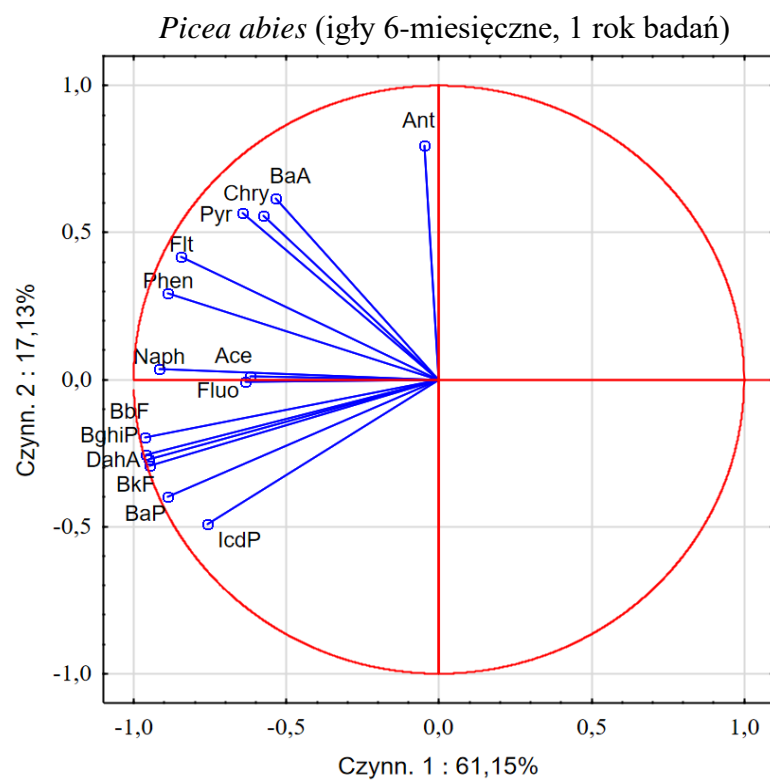
b)



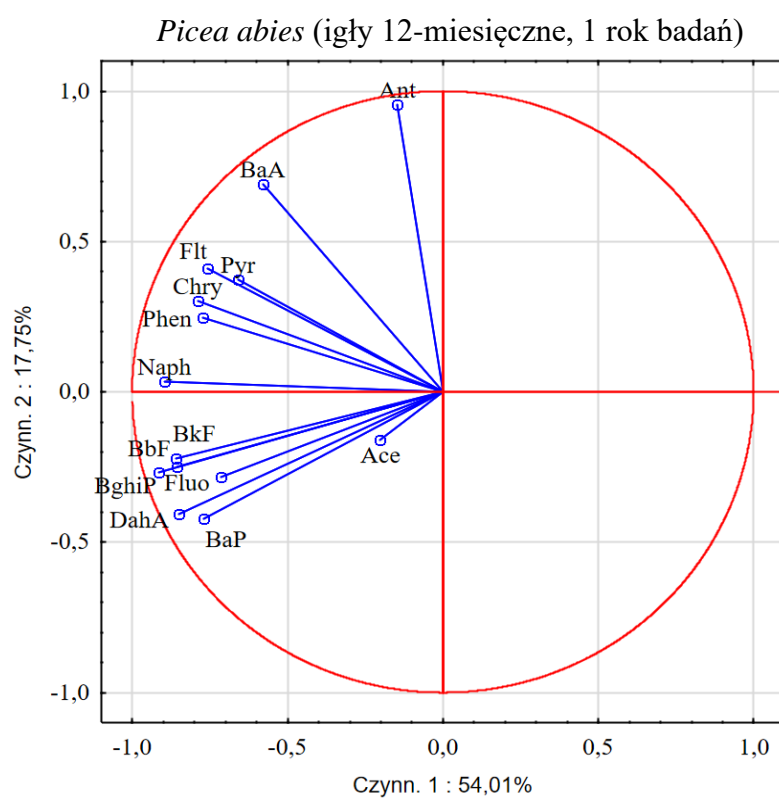
Wykresy 36 a i b

Analiza PCA - projekcja zmiennych na płaszczyźnie czynników. Igły 6-miesięczne (a) i 12-miesięczne (b) jodły w pierwszym roku badań.

a)



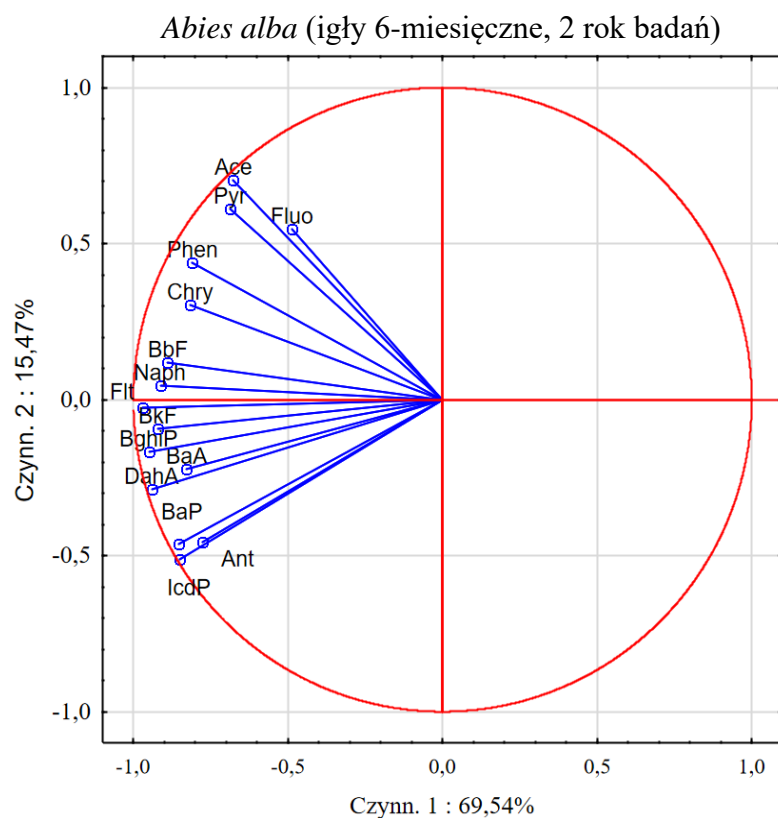
b)



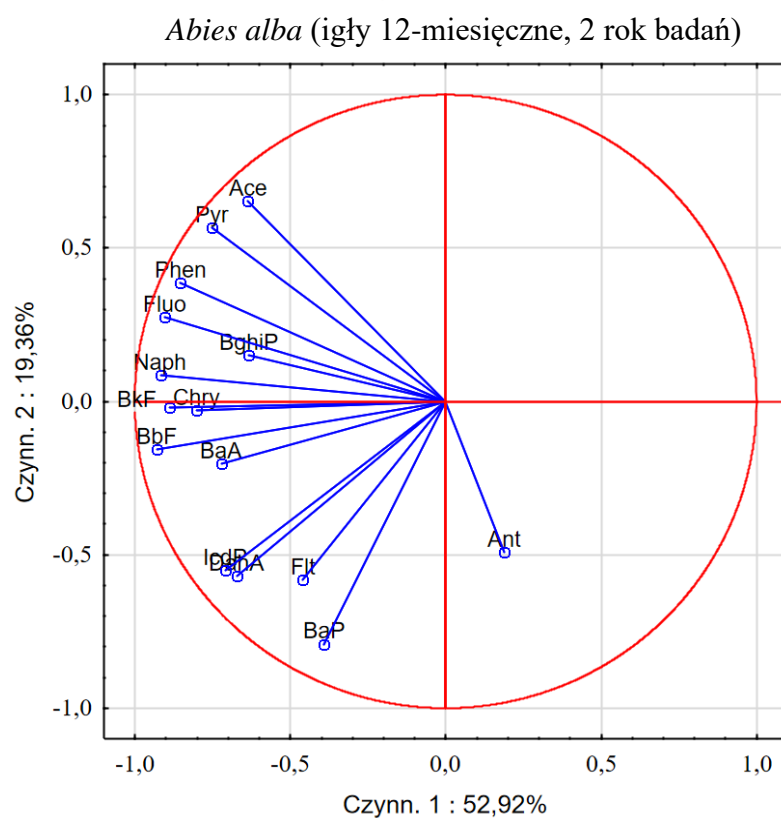
Wykresy 37 a i b

Analiza PCA - projekcja zmiennych na płaszczyźnie czynników. Igły 6-miesięczne (a) i 12-miesięczne (b) świerka w pierwszym roku badań.

a)



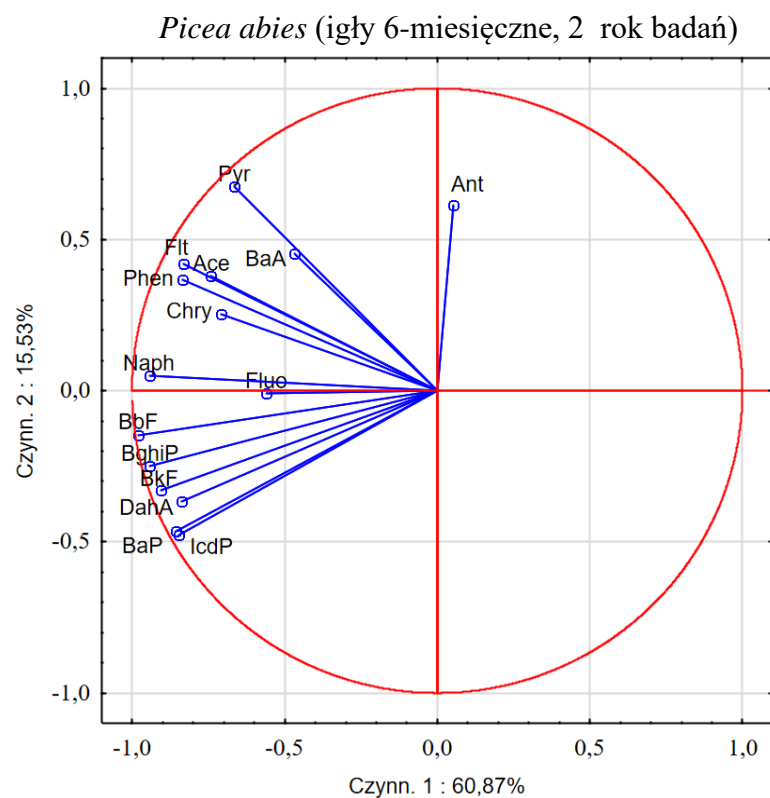
b)



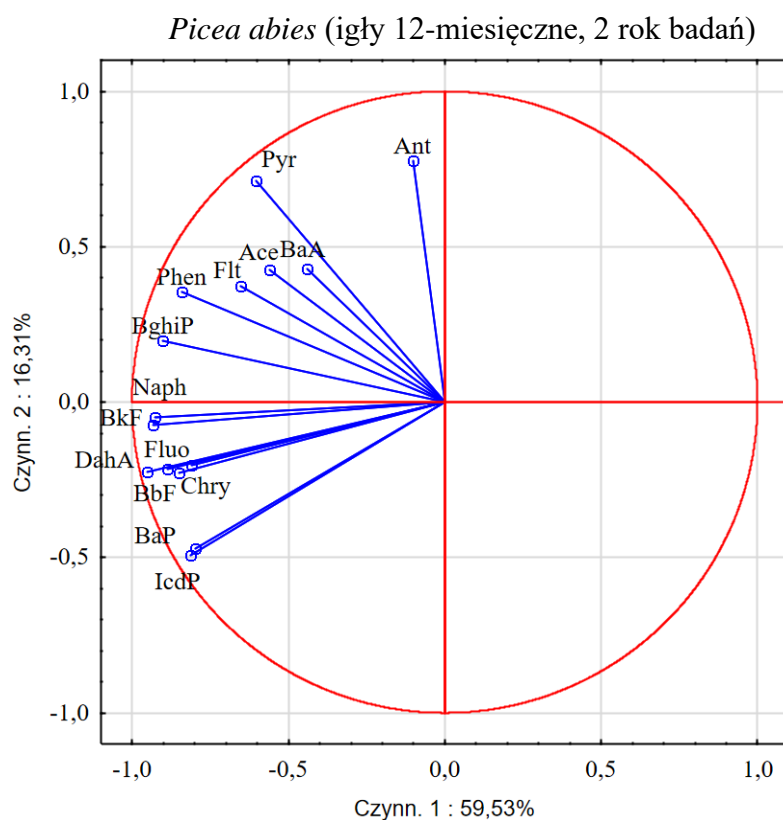
Wykresy 38 a i b

Analiza PCA - projekcja zmiennych na płaszczyźnie czynników. Igły 6-miesięczne (a) i 12-miesięczne (b) jodły w drugim roku badań.

a)



b)



Wykresy 39 a i b

Analiza PCA - projekcja zmiennych na płaszczyźnie czynników. Igły 6-miesięczne (a) i 12-miesięczne (b) świerka w drugim roku badań.